ARCHIV
DER
PHARMACIE,

eine
Zeitschrift des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. XV. Band.

Der ganzen Folge LXV. Band.

Herausgegeben
unter Mitwirkung der Herren:

Bley,
W. Brandes,
Dulk,
Du Mênil,
Fischer,
Geiseler,
Grote,
Hasse,
Herzog,
Jonas,
Leber,
Le-Canu,
Löwig,
Marx,
Müller,
Robiquet,
Schrötter,
Thaulow,
Wurzer,

von

Rudolph Brandes u. Heinrich Wackenroder.

Stromeyer'sches Vereinsjahr.

Lemgo
Meyersche Hof-Buchhandlung
1838.



Inhaltsanzeige des XV. Bandes der zweiten Reihe.

Erstes Heft.

Vorwort.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte.

Dritte Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Zweite Abtheilung.

Mineralwässer und Bäder.

Dritte Abtheilung.

Ärzneimittelprüfung.

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Zweite Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Dritte Abtheilung.

Mineralogie.

Vierte Abtheilung.

Mineralwässer und Bäder.

Fünfte Abtheilung.

Toxikologie.



Vorwort.

Auf den Wunsch des Hofraths Dr. *Brandes hat der Hofrath und Professor* Dr. *Wackenroder in Jena sich bereit erklärt, an der Redaction des Archivs mit Theil zu nehmen. Diese Erweiterung der Redaction, im Interesse der Zeitschrift und ihrer Theilnehmer vorgenommen, bringen wir hiermit zur öffentlichen Kenntniss.*

Wir werden übrigens das Archiv der Pharmacie nach demselben Plane, welcher bis dahin befolgt worden ist, fortführen, und, wie das auch stets geschehen, nur solche Abweichungen uns erlauben, welche den Anforderungen der Wissenschaft entsprechen, was der Charakter einer Zeitschrift überdem schon von selbst fordert.

Da das Archiv der Pharmacie ebensowohl bestimmt ist, die Wissenschaft zu fördern, als insbesondere dem Apotheker-Vereine im nördlichen Teutschland, als dessen Organ dasselbe bisher diente, und auch fortan gelten wird, möglichst zu nützen: so überlassen wir uns gern der Hoffnung, dass diese Zeitschrift auch ferner sowohl von den Freunden und Befördern der Pharmacie und deren Hülfswissenschaften, als auch insbesondere von den Mitgliedern des Vereins durch zahlreiche Beiträge unterstützt werde. Jeder Beitrag, welcher wohlbegründete Entdeckungen enthält, oder über ältere zweifelhafte Erfahrungen entscheidet, wird dem Archive zur Zierde ge-

reichen, und von uns gern aufgenommen werden. Die Pharmacie bietet einen so unerschöpflichen Stoff zu Untersuchungen dar, dass niemand glauben kann, es sey bereits diese wissenschaftliche Kunst zu ihrer äussersten Entwicklung gebracht worden.

In einer solchen irrigen Ansicht würde sich nur ein Rückschritt der Wissenschaft und ein Verfall der Kunst aussprechen. Je mehr sie aber, diese Ansicht, hin und wieder Eingang zu finden scheint, desto mehr ist sie durch die That zu widerlegen. Indem wir wünschen, dass auch dazu, wie zur Förderung der gesammten Pharmacie unsere Zeitschrift reichlich wirken möge, bitten wir dafür bestimmte Beiträge entweder direct an uns oder an die Verlagshandlung einzusenden.

R. Brandes. H. Wackenroder.

ARCHIV
DER PHARMACIE,
eine Zeitschrift
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Funfzehnten Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie.

Historische Skizze der Alchemie, nebst Untersuchung einer alchemistischen Goldtinctur;

von
H. Wackenroder.

Vorbemerkung.

Die nachfolgende Skizze der Alchemie ist zum Zweck einer Vorlesung vor einer Versammlung hoher und andern ausgezeichneter Personen entworfen worden. Sie wurde mit vieler Nachsicht aufgenommen, und so konnte der Entschluss, das Manuscript dem Drucke zu übergeben, gefasst und zugleich die Hoffnung gehegt werden, es möchte die Abhandlung auch in weiterem Kreise eine nachsichtsvolle Beurtheilung erfahren. Mehrere Gründe bestimmen mich, die Vorlesung ganz so wiederzugeben, wie sie gehalten worden ist, und nur noch einige Anmerkungen hinzuzufügen. Erörterungen abweichender Ansichten, ausführliche Citate und andere Anforderungen der Gelehrsamkeit mussten übrigens hier aufgegeben werden, wo es nur darauf ankam, eine inhaltschwere Idee früherer Jahrhunderte nach Ursprung, Entwickelung und Erfolg aufzuklären, um sie in ihrer auch jetzt noch bestehenden Bedeutsamkeit anschaulicher zu machen, als es bisher meistens der Mühe werth gehalten wurde. Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, darf denn

auch die Vorlesung einer wissenschaftlichen Zeitschrift einverleibt werden, welche nicht nur der Erforschung und Mittheilung neuer Thatsachen gewidmet, sondern auch allen Bemühungen günstig ist, welche den gegenwärtigen Zustand der Naturwissenschaften im Allgemeinen und Speciellen aufzuhellen suchen aus den Zuständen in früheren Tagen. Wo aber hätte eine Skizze der Alchemie einen passlichern Platz finden können, als in einer Zeitschrift für die Pharmacie? War sie doch, die Pharmacie, die Wiege der Chemie, und wird sie nicht auch fortan die treue Pflegerin jeglicher Naturwissenschaft seyn?

Untersuchung einer alchemistischen Tinctur.

Die nächste Veranlassung zu diesem Abriss der Alchemie gab zunächst ein zu Anfang dieses Jahres an den Gewerbe-Verein in Weimar abgegebener Bericht über eine alchemistische Tinctur, welche dem Vereine von einer in Thüringen lebenden Alchemisten-Familie übergeben worden war. Es war dabei bemerkt worden, dass diese selbst bereitete Tinctur vollkommen die Eigenschaft besitze, andere Metalle in Gold zu verwandeln, und wenn ihre Wirkung auch nur gering sey, so werde doch dadurch die Möglichkeit der Golderzeugung vollständig dargethan. Zur Bestätigung dessen sey die Tinctur dem Vereine zur weitern Erprobung überlassen, und was sonst noch weiter darüber mag angeführt worden seyn, so viel ist gewiss, dass lediglich eine redliche Absicht dem Gesagten zu Grunde lag. Die Dreistigkeit jener Behauptung wird aber demjenigen nur wenig auffallen, welcher weiss, dass der Glaube an die Möglichkeit der Transmutation der Metalle keinesweges allgemein von der Ueberzeugung, dass die alchemistische Metallverwandlung mit der Quadratur des Kreises auf gleicher Stufe der Unmöglichkeit stehe, verdrängt worden ist.

Die analysirte alchemistische Tinctur wog ungefähr anderthalb Loth, bestand in kleinen, trocknen, bestäubten Stücken, und hatte ganz das Ansehen von basischem Eisenchlorid, welches beim Abdampfen der Auflösung des Eisenoxyds in Salzsäure bis zur Trockenheit hinterbleibt. Da dieselbe im Wesentlichen auch dieses basische Eisensalz war, wie die Untersuchung zeigte, so ist es unnöthig, eine weitere Beschreibung derselben zu geben, und die vorgenommene qualitative Analyse vollständig anzuführen. Es wird genügen, das Resultat der Untersuchung mitzutheilen, nach welchem die alchemistische Tinctur enthält:

a) neutrales und basisches Eisenchlorid grösstentheils;
b) basisches schwefelsaures Eisenoxyd, in kleiner Menge;
c) Kupferchlorid, in ganz geringer Menge;
d) schwefelsaures Bleioxyd, in sehr geringer Menge;
e) Goldchlorid, in zwar äusserst geringer, jedoch verhältnissmässig nicht unbedeutender Menge;
f) beigemengte Sandkörner, wenig.

Aus der Zusammensetzung folgt, dass nur ein Theil der alchemistischen Tinctur in Wasser auflöslich war. In dieser wässrigen Auflösung war das Gold durch Zinnchlorür, Oxalsäure, Eisenvitriol und schweflige Säure zu entdecken. Da in dem nur in Salzsäure auflöslichen Theile der Tinctur kein Gold mehr enthalten war, so wurden zur quantitativen Bestimmung des Goldes 4,5 Grm. der Tinctur mit Wasser in der Siedhitze ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit aber wurde mit schwefliger Säure versetzt und gekocht. Nach erfolgter Fällung des Goldes wurden die Flocken auf einem Filter gesammelt, das Filter wurde verbrannt, und der Rückstand mit etwas Borax und kohlensaurem Kali in einem Porcellantiegel geschmolzen. Auf diese Weise wurden 0,004 Grm. Goldkörner erhalten, was 0,089 Procent oder nahe $\frac{1}{1000}$ des Gewichts der alchemistischen Goldtinctur beträgt. Sie reicht schon aus, diese kleine Menge von Gold, um den Glauben an die Golderzeugung zu unterhalten und zu bestärken, sobald jemand nach dem alten Verfahren die Tinctur mit Blei zusammenglühet und das Blei auf der Capelle abtreibt, ausserdem aber nicht im Stande ist, die Gegenwart des Goldes nachzuweisen. Und das ist allerdings nicht leicht, da das Gold zu denjenigen Metallen gehört, welche, wenn sie in sehr geringer Menge andere Metalle begleiten, sehr leicht bei der Analyse auf nassem Wege übersehen werden können.

Diese Bemerkung liess sich auch bei der eben mitgetheilten Untersuchung machen. In der stark gefärbten Auflösung der alchemistischen Tinctur in Salzsäure brachten nämlich die für das Gold bekannten Reductionsmittel die Fällungen, wodurch sich dieses Metall auszeichnet, entweder gar nicht hervor, oder doch so zweifelhaft, dass darnach nicht mit Sicherheit geurtheilt werden konnte. Nur das Zinnchlorür mochte einigermaassen deutliche Anzeigen liefern, und so auch der Eisenvitriol, indem die erhitzte Flüssigkeit nach mehreren Stunden eine ganz kleine Menge eines rothbraunen Pulvers abgesetzt hatte. Deshalb wurden einige Versuche über die Reaction des Goldes in äusserst

kleiner Menge angestellt, welche hier noch angeführt werden mögen.

Zur Darstellung ganz reinen und neutralen Goldchlorids wurde reines Blattgold mit Wasser übergossen, und mit Hülfe von Chlorgas aufgelöst. Die vom überschüssigen Chlor befreite Auflösung wurde nun in äusserst verdünntem Zustande angewendet, so aber, dass bei jedem Versuche dieselbe Menge von Gold ins Spiel kam.

1) Zinnchlorür färbte die Auflösung sogleich *braun*, aber erst nach mehreren Tagen hatten sich einige *braunrothe* Flocken abgeschieden. Wenn aber die Auflösung zuvor mit der 10 bis 20fachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt worden war, so entstand durch das Zinnchlorür sogleich eine *purpurrothe* Färbung, während nach Verlauf einiger Tage die Flüssigkeit farblos geworden war, und feine schwarze Flocken abgesetzt hatte.

2) Oxalsäure brachte erst nach einigem Stehen der Flüssigkeit eine blaue Färbung und deutliche Trübung derselben hervor.

3) Eisenvitriol gab augenblicklich eine Anzeige des Goldes durch die bekannte grünlichblaue Färbung der Flüssigkeit und Fällung von braunem Goldpulver. Als die Goldauflösung zuvor mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure vermischt worden, so war die Färbung der Flüssigkeit weniger deutlich, obwohl sich später etwas reducirtes Gold absetzte. Hieraus folgt, dass die Reaction des schwefelsauren Eisenoxyduls durch viel freie Salzsäure so modificirt wird, dass die Färbung sehr undeutlich werden, oder in stark gefärbten Flüssigkeiten, z. B. des Eisenchlorids, ganz ausbleiben kann. In solchem Falle wird nur das Niederfallen eines braunen Pulvers aus der erhitzten und stehen gebliebenen Flüssigkeit die Gegenwart von Gold anzeigen. Indessen möchte es zur gänzlichen Fällung des Goldes immer rathsam seyn, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zu vermeiden.

4) Die neutrale Auflösung des Goldchlorids wurde von schwefliger Säure in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen der Flüssigkeit stellte sich aber sogleich eine *stark* und *schön blaue* Färbung derselben ein. Beim Kochen verschwand die Farbe und es schieden sich deutlicher feine, schwarze Flocken ab. Offenbar war diese Reaction die stärkste und entschiedenste von allen. Dass weniger verdünnte Auflösungen des Goldchlorids von der schwefligen Säure grünlichblau gefärbt werde, und dann das Gold als dunkelbraunes Pulver vollständig gefällt werde, habe ich

bereits in meiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse S. 191“ angeführt. Es muss aber hinzugefügt werden, dass selbst beim Kochen keine Reduction des Goldes erfolgt, wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthält. Dieselbe Menge des oben erwähnten neutralen Goldchlorids wurde nämlich ganz und gar nicht von der schwefligen Säure verändert, als sie zuvor mit der 10fachen Menge Säure vermischt worden war. Ganz dasselbe Resultat ergab sich, als die freie Salzsäure zuvor durch Ammoniak war gesättigt worden. Auf keine Weise zeigte die schweflige Säure nun mehr das Gold an, das doch aus der neutralen Flüssigkeit mit so auffallender Färbung derselben gefällt wurde. Uebrigens bewirkte die schweflige Säure in der mit möglichst *wenig* Salzsäure gebildeten Auflösung der alchemistischen Tinctur noch eine sichtbare Reduction des Goldes, wo der Eisenvitriol und die Oxalsäure keine blaue Färbung mehr hervorbrachten.

Die der Reduction hinderliche Wirkung der freien Chlorwasserstoffsäure kann man füglich der eben so auffallenden Verschiedenheit des Schwefelwasserstoffs in seiner Wirkung auf manche Metallsolutionen vergleichen. Wenn z. B. das Zink aus seiner stark sauren salpetersauren oder salzsauren Auflösung nicht leicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so geschieht dieses doch bis zu einem gewissen Grade, wenn lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit hineingeleitet wird. Es lässt sich eine ganze Reihe solcher auf den ersten Blick paradox scheinender Fällungen anführen, welche sich jedoch, nach meiner Ansicht, aus einem einzigen Grunde erklären lassen. Dieser Grund ist, wie ich glaube, der, dass die Säuren sich wechselseitig neutralisiren in Bezug auf die Salzbasen, welche durch die Säuren gefällt oder aufgelöst werden. Die wechselseitige Neutralisation oder *Ausgleichung* der Säuren ist aber vorzüglich von ihrer Masse abhängig, obwohl nicht zu zweifeln ist, dass eine durch Zahlen ausdrückbare Gesetzmässigkeit dabei obwaltet, welche zu bestimmen von grossem Interesse seyn würde. Wenn es z. B. bekannt ist, wie viel Salpetersäure erfordert wird, um 1 Th. schwefelsaures Bleioxyd aufzulösen, so wissen wir doch nicht, wie viel Schwefelsäure nöthig ist, das aufgelöste Bleioxydsalz vollständig wieder niederzuschlagen. Und so würde es auch Interesse gewähren, die Quantität von Chlorwasserstoffsäure, welche die Reduction des Goldes durch schweflige Säure verhindert, genauer zu kennen.

Manche Erscheinungen dieser Art sind übrigens seltsam

genug, um nicht zu weiterer Nachforschung zu reizen. Dahin gehört die Fällbarkeit des Zinns aus Zinnchlorid durch Phosphorsäure, sobald Essigsäure hinzugefügt wird, und die Fällbarkeit des Eisens aus saurem Eisenchlorid durch phosphorsaures Natron, obwohl das phosphorsaure Eisenoxyd in Phosphorsäure auflöslich ist und freie Phosphorsäure in neutralem Eisenchlorid keinen Niederschlag bewirkt, wenn auch Essigsäure hinzugefügt worden. Und doch ist das phosphorsaure Eisenoxyd in Essigsäure unauflöslich. Eine grosse Anzahl solcher an sich geringfügig erscheinender, für die genaue und zuverlässige Analyse aber keinesweges unbedeutender Umstände in dem Verhalten der Körper gegen die Reagentien habe ich so wohl in der oben erwähnten „Anleitung“, als auch in meinen chemischen Tabellen (4. Aufl.) angeführt. Hier mag in Betreff des Goldes nur noch angemerkt werden, dass dieses Metall durch schweflige Säure ebenfalls nicht reducirt wird, wenn der Auflösung zuvor Kaliumeisencyanür hinzugefügt worden ist.

---

1. Periode, von den ältesten Zeiten bis zum Anfang des achtzehnten Jahrhunderts.

Die sogenannten geheimen Wissenschaften bilden einen wesentlichen Bestandtheil der allgemeinen Culturgeschichte, und da sie von jeher in den religiösen Ueberzeugungen ihren Grund hatten, nach denselben mancherlei Modifikationen erfuhren, und auf dieselben vielfache Rückwirkungen äusserten, so erscheinen sie uns auch jetzt noch von nicht geringer Bedeutsamkeit. In so fern jede positive Religion eine Lehre von übernatürlichen Dingen ist, kann man behaupten, könne sie nicht ganz frei seyn von geheimen Wissenschaften. Denn so weit auch die Grenzen hinausgerückt werden mögen, innerhalb welcher der forschende Verstand die Naturgesetze erspähet und sie beherrschen lernt, so wenig werden die Grenzen, welche das Reich des Wissens und Glaubens von einander sondern, jemals so scharf bestimmt werden können. Jedes Zeitalter wird seine Wissenschaft haben, welche den Uebergang bildet vom überzeugenden Wissen zum hingebenden Glauben. Während wir in unsern Tagen nicht anstehen, einer unendlichen Theilung der Arzneimittel eine unendlich grosse Kraft zuzuschreiben, während wir dem thierischen Magnetismus vertrauen, ja selbst den blossen heilkräftigen Besprechungen der Krankheiten

unsere Aufmerksamkeit zuwenden, und auch Gründe dafür vorzubringen wissen, haben wir keine sonderliche Veranlassung, uns über die endlosen und erfolglosen Bemühungen der Astrologen und Alchemisten mit Geringschätzung zu verwundern, obwohl wir einer bessern Ueberzeugung Raum zu geben das Recht haben. Gerecht und billig ist es, dass wir unsere Vorfahren nur nach ihren Eigenthümlichkeiten beurtheilen, da auch wir das Gefühl haben, bei unsern Nachkommen auf manche Nachsicht in Betreff unserer offenbaren und geheimen Wissenschaften Anspruch machen zu müssen.

Wenn daher im Folgenden eine kurze geschichtliche Darstellung, so wie eine Beurtheilung des Gegenstandes der Alchemie versucht wird, so kann dies nur mit dem Vorbehalte geschehen, dass wir die Thatsachen der Geschichte nicht nach dem Maassstabe unserer Tage messen, das Object der Alchemie aber, eben weil es noch stets dasselbe ist, nach Maassgabe unserer gegenwärtigen Kenntnisse beurtheilen.

Ein flüchtiger Blick auf die Geschichte der Alchemie zeigt schon, welch' einen hohen Rang diese Wissenschaft unter ihren Schwestern einnahm, wie gross ihr Einfluss auch auf manche grosse Erscheinungen in der Geschichte mag gewesen seyn, und wie tief sie verachtet wurde, wenn sie nur für ein Mittel des raffinirten Betruges gehalten wurde. Ihren gänzlichen Untergang fand die Alchemie, nachdem sie wesentlich mit dazu beigetragen hatte, dass die Chemie eine neue Gestaltung gewann, und sich zu einer der interessantesten, wichtigsten und vollkommensten Wissenschaft erhob, welche jemals der menschliche Scharfsinn geschaffen hat. Alle Erscheinungen in der Natur, welche von mechanischen Kräften herrühren, lassen sich, weil sie vorzugsweise von der Bewegung abhängig sind, und durch die physische Kraft unsers Körpers hervorgebracht werden können, im Allgemeinen leichter auffassen, als die von einer Stoffwandelung begleiteten Phänomene. Diese können nur vermöge einer ununterbrochenen Schlussfolgerung aus andern ähnlichen Erscheinungen aufgefasst und verstanden werden. Die chemischen Erscheinungen sind nunmehr für uns Gegenstand eben so grosser Bewunderung einer in wunderbarer Gesetzmässigkeit allwaltende Naturkraft, als sie unsere Vorfahren seit Jahrhunderten räthselhaft und gar oft als Ausflüsse guter und böser Geister erschienen.

In den Schriften des Alterthums finden sich zwar häufig Beweise, dass man schon damals chemische Arbeiten ver-

richtete, z. B. Metallcompositionen bereitete *). Nirgends aber finden sich Andeutungen, dass die Alten versucht hätten, einen Zusammenhang unter den Erscheinungen aufzusuchen. Die ägyptischen Priester mögen unter ihren geheimen Künsten auch chemische und physikalische gehabt, dieselben auch durch Hieroglyphen ausgedrückt und insgesammt *Chema* — woraus die Griechen *χημεία* machten — genannt haben. In den Hieroglyphen, und selbst in der Mythologie der Römer und Griechen aber eine ausgebildete Wissenschaft der Chemie und Physik zu finden, wie noch einige unserer Zeitgenossen sich bestreben, wird immer ein nutzloses Bemühen bleiben. Indessen nannte man seit dem 15. Jahrhundert die Chemie die ägyptische, heilige, göttliche oder hermetische Kunst, weil Clemens von Alexandrien, ein Schriftsteller aus dem 2. Jahrhundert, berichtet, es habe der ägyptische Gott, Theut, welchen die Griechen Hermes nannten, den Aegyptern chemische Künste gelehrt. Seit dem genannten Jahrhundert kommen auch Schriften zum Vorschein, als deren Verfasser man Hermes — den Dreimalgrössten — *Hermes trismegistus* — angab. Man ging in dieser Schwärmerei für eine eingebildete Kunst des Alterthums so weit, aus der Bibel Alchemisten herauszusuchen. Moses und die Propheten wurden zu Goldmachern gestempelt. Hatte doch Moses das goldene Kalb verbrannt und die Asche als eigentliches *Aurum potabile* (Trinkgold) den Kindern Israels in der Wüste zum Trinken dargereicht, und hatte er dadurch nicht seine genaue Bekanntschaft mit dem edlen Metalle bewiesen? Noch zu Anfang des vorigen Jahrhunderts war dieses Kunststück des heiligen Mannes Gegenstand sehr ernstlicher, wissenschaftlicher Untersuchungen. Mosis Schwester, Maria, wurde sogar als Verfasserin eines alchemistischen Buches gläubig angeführt. Auch im neuen Testamente glaubte man in dem Evangelisten Johannes, welcher, einer Legende zufolge, Baumzweige in Gold verwandelte, einen Alchemisten zu finden.

Die Griechen und Römer scheinen keine chemischen Schriftsteller gehabt zu haben. Die ältesten Bücher chemischen Inhalts rühren von Alexandrinern aus dem 5. Jahr-

---

*) Z. B. Hiob 28. 1-3. „Es hat das Silber seine Gänge und das Gold seinen Ort, da man's schmelzet. Eisen bringt man aus Erde, und aus Steinen schmelzt man Erz. Man macht ja den Finstern ein Ende, spürt all das Aeusserste aus, den Stein der Nacht und der Schatten“ V. 6. Des Erdreichs Erdenklösse geben Gold.

hunderte her. Sie wurden ohne Zweifel von den Arabern benutzt, als diese seit dem 8. Jahrhundert den Wissenschaften einen neuen Anstoss gaben. Der gelehrte Maure Geber zu Sevilla, von welchem die Algebra ihren Namen erhielt, ist als der erste chemische Schriftsteller zu betrachten. Von ihm wurde zwar zuerst die Idee des Goldmachens bestimmt ausgesprochen; allein die ihm später zugeschriebenen alchemistischen Schriften sind sehr zweideutigen Ursprunges. Erst drei Jahrhunderte später findet sich die Lehre von der Metallverwandlung unter den Arabern mehr ausgebildet. Der als Arzt, Apotheker und Naturforscher ausgezeichnete Avicenna giebt ausführliche Anweisung, die sogenannte Tinctur oder den Stein der Weisen zu bereiten. Welche Beachtung die Goldbereitung schon in diesen frühen Jahrhunderten erfuhr, geht daraus hervor, dass der Sultan Kalid in Aegypten viele Goldmacher an seinem Hofe unterhielt, sie aber nach Aufdeckung ihrer Betrügereien hinrichten liess. Von den Christen ward die Chemie wenig beachtet; doch sollen der englische Eremit Merlin im 6. Jahrhundert, und der Bischoff Haimo von Halberstadt im 9. Jahrh. über den philosophischen Stein geschrieben haben. Auch haben sich Briefe über Goldbereitung von Psellos, dem Erzieher des griechischen Kaisers Michael Dukas, an den Patriarchen von Constantinopel aus dem 11. Jahrhunderte erhalten.

Erst mit dem 13. *Jahrhundert*, wo die reiche arabische Literatur über Chemie aufhörte, und die Universitäten in den christlichen Abendländern entstanden, gewann auch die Chemie unter den Christen ein grösseres Ansehen. Man nannte diese Wissenschaft nach den Arabern *Alchemie*, verstand aber später darunter nur den wichtigsten Theil der Chemie, die Kunst des Goldmachens und der Bereitung einer lebenverlängernden Universalmedicin. Theologen, Philosophen und Aerzte, also überhaupt die Gelehrten des Mittelalters beschäftigten sich mit der Chemie, welche sie als den Mittelpunkt ihrer Philosophie ansahen. Durch die mystische Behandlung, welche diese Wissenschaft erfuhr, wurde sie immer dunkler, verworrener und abstossender für den nach Klarheit ringenden Verstand. Sie gerieth dadurch in einen solchen Rückschritt, dass 6 Jahrhunderte dazu gehörten, ihre Fesseln zu brechen.

Die ausgezeichnetsten Gelehrten, wie Albrecht von Bollstädt, Bischoff zu Regensburg, gewöhnlich Albert der Grosse genannt, der neapolitanische Graf Thomas von Aquino, der englische Franziskanermönch Roger

Baco, der als Philosoph und Arzt gleich berühmte Spanier Arnold von Villanova, der ausgezeichnete Professor der Theologie an der Universität zu Paris, Richardus Anglus u. a. m. bildeten die Alchemie mehr aus und verschafften ihr grosses Ansehen, so dass selbst Alphons X., König von Castilien und Leon, der Alchimie sich annahm.

Im 14. *Jahrhundert* sah sich jedoch der Pabst Johannes XXII. veranlasst, von Avignon aus, eine strenge Bulle gegen die Alchemisten zu erlassen, in welcher die Alchemisten als Betrüger bezeichnet werden, den Geistlichen aber, welche der Alchemie nicht entsagen würden, mit der Excommunication gedroht wird. Obgleich diese Bulle gar wenig beachtet worden ist, und bald nach ihrem Erscheinen von einem gewissen Jean de Mehun am Hofe Philipp's des Schönen von Frankreich durch einen Roman zum Lobe der Alchemie verspottet wurde: so hat sie doch ohne Zweifel dazu beigetragen, dass fortan in der katholischen Christenheit die Alchemie als eine ketzerische Wissenschaft betrachtet, und nur im Geheimen unter mancherlei Vorwänden, aber deshalb gerade eifriger denn zuvor, betrieben wurde. Der berühmteste Alchemist des 14. Jahrhunderts war Ramondo Lullo, ein Spanier, welcher den Hof Jacobs I. von Arragonien verliess und Mönch wurde. Sein Eifer zur Bekehrung der Türken trieb ihn an, den König von Spanien und Philipp VI. von Frankreich zu einem Kreuzzuge zu bewegen. Allein es fehlte an Geld, und so legte sich Lullo aufs Goldmachen. Es muss ihm aber damit in Spanien und Frankreich nicht geglückt seyn; denn er ging später nach England. Die 60,000 Pfund Gold, welche er dem König Eduard III. gemacht habe, berichtet man, sollen zur Ausprägung der Rosenobel verwendet worden seyn, welche unter der Regierung dieses Königs in grosser Anzahl geprägt worden sind. Die Dreistigkeit Lullo's und die Bestimmtheit seiner Angaben haben ihn zu einer der grössten alchemistischen Celebritäten für die Folgezeit gemacht. Er behauptet geradezu, dass, wenn das Meer Quecksilber wäre, er es in Gold verwandeln könne. Seine Kunst giebt er dahin an, dass durch eine 4000 Billionenfache Verdünnung seiner „köstlichen Medicin" mit Quecksilber dieses Metall in besseres Gold verwandelt werde, als das natürliche Gold aus den Bergwerken. Höchst sonderbar, dass der grösste alchemistische Schwärmer ein Vorbild abgiebt für eine Vorstellung unserer Tage, die Niemand auch beim besten Willen begreifen kann.

Da Lullo die alchemistische Theorie mehr ausbildete,

oder dieselbe wenigstens deutlich ausspricht, und da diese alchemistischen Lehren bis zu ihrem Untergange im Allgemeinen nur wenig Veränderungen erfuhren, so wird eine Beleuchtung der Ansichten der Alchemisten und ihrer daraus hervorgegangnen Bestrebungen hier am füglichsten Platz finden.

1. Die ganz unerwiesene, mithin innerhalb des Bereichs der Erfahrung völlig grundlose und irrige Annahme von verschiedenartigen Bestandtheilen der damals bekannten sieben bis zehn Metalle, macht die Basis der alchemistischen Theorie aus. Man nahm an, dass zwei oder drei Elementarstoffe, Merkur und Schwefel, oder Merkur, Schwefel und Salz, alle Metalle zusammensetzten, was um so mehr auffällt, als man übrigens die vier aristotelischen Elemente als Grundlage aller übrigen Körper annahm. Wenn also, schloss man weiter, nur eine Veränderung in der *Quantität* des einen oder des andern dieser Elementarstoffe bewirkt wird, dann muss auch *ein* Metall in das andre verwandelt werden können. Dass man, wie es scheint, nur der Verwandlung anderer Metalle, vorzüglich des Bleies, Zinns und Quecksilbers, in Gold und Silber nachstrebte, hatte nicht allein seinen moralischen Grund in dem Werthe der edlen Metalle, sondern auch seinen physischen in der Feuerbeständigkeit derselben. Unsere neuere Wissenschaft verneint aber auf das Entschiedenste diese Jahrhunderte alte Hypothese und verlangt, dass die bis jetzt in verschiedenartige Bestandtheile noch nicht zerlegten Körper, deren wir 42 als Metalle und 12 als nicht metallische Stoffe kennen, auch als Elementarstoffe angesehen werden, aus welchen alle übrigen irdischen Körper zusammengesetzt sind. In der Vereinigung von zwei oder mehrern Elementen, aber niemals von allen zugleich, ist die Mannigfaltigkeit in der unorganischen Natur gegründet. Die unendliche Abwechselung in dem Thier- und Pflanzenreiche müssen wir dagegen vornämlich ableiten von den zahllos möglichen Fällen der Gewichtsmengen, in welchen sich 2 bis 4 der nichtmetallischen Elemente, des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs mit einander verbinden können.

2. Die Alchemisten glaubten nur die hypothetischen Grundstoffe der Metalle dadurch variiren zu können, dass sie auf erhitztes unedles Metall eine geringe Menge eines Pulvers warfen, welches sie die *Tinctur* oder den *Stein* der Weisen nannten, und dann das unedle Metall in einem Schmelztiegel lange und stark glühten. Wenn letzteres vollkommen in Gold verwandelt wird, so ist, sagte man, die

Tinctur die *rothe*, das Universal, der eigentliche und wahre Stein der Weisen. Wird aber nur ein Theil des unedlen Metalls in Gold verwandelt, so ist die rothe Tinctur nur ein *Partikular*, und ist als nur unvollkommen ausgearbeitet, anzusehen. Erzeugt sie aber gar nur Silber, so ist sie, weil das Silber selbst nur ein unvollkommnes Gold ist, noch auf einer niedern Stufe ihrer Ausbildung und heisst alsdann *weisse* Tinctur. Jederzeit wirkt die rothe und weisse Tinctur im Verhältniss zu ihrer Augmentation, oder, wie wir jetzt sagen würden, nach ihrer Potenzirung, welche so weit getrieben werden kann, dass schon $\frac{1}{300000}$tel, ja selbst $\frac{1}{4000}$ Billiontel der rothen Tinctur hinreicht, einen Theil unedles Metall in Gold zu verwandeln.

Abgesehen von den vielfach erwiesenen Betrügereien bei diesen *Projectionen*, wie man das Auswerfen der Tinctur auf fliessendes Metall nannte, wurde der Glaube an die Metallverwandlung dadurch unterhalten, dass sehr oft in der angewendeten Tinctur sowohl, als auch in den unedlen Metallen mehr und weniger Gold vorhanden war, aber weder zuvor darin aufgesucht wurde, noch bei den dürftigen Hülfsmitteln der Chemie nachgewiesen werden konnte. Was uns eine offenkundige und an sich sehr nüchterne Wahrheit ist, musste den Alchemisten ein erstaunenswürdiges Geheimniss der Natur und Mirakel dünken, und sie in ein Labyrinth von Vorstellungen und Arbeiten führen, in welchen sie sich selbst eben so wenig zurecht fanden, als wir ihrem Gedankenzuge überall folgen können.

3. Die Tinctur, durch deren unerklärliche Kraft das Wunder einer Golderzeugung bewirkt werden kann, muss auch ein gleich grosses Wunder bewirken, nämlich das Leben über seine gewöhnlichen Grenzen hinaus verlängern, den Körper vor Krankheit bewahren, und mancherlei Krankheiten, wenn sie nur nicht mit organischen Fehlern zusammenhängen, vollkommen heilen, kurz, sie muss eine *Universalmedicin* seyn. Diese ihre Wirkung muss jedoch der Verwandlung der Metalle in Gold entsprechen. Sie wirkt also nur heilsam in äusserster, ja unendlicher *Verdünnung*, und in bestimmten Zwischenräumen von Tagen und Wochen; ausserdem aber wirkt sie destructiv und drohet äusserste Gefahr. Diese höchst sonderbare Ideenverknüpfung würde uns noch viel wunderlicher erscheinen, sähen wir sie nicht in unsern Tagen, wenn gleich in einer geschmeidigern und gefälligern Form, wiedergekehrt.

4. Diese Tinctur und Universalmedicin, den wahren Stein der Weisen zu bereiten, das war die schwierige Auf-

gabe, welche die Alchemisten zu lösen hatten. Sie konnten natürlich nie das zu einem Naturgesetz erheben, was sie zuweilen, obwohl unbewusst, als Werk des Zufalles sahen. Niemand wusste zu sagen, worin denn eigentlich die Tinctur, welche Gold hervorbrächte, bestehen müsste, oder wie sie zu bereiten sey. Darum beutete man alle drei Naturreiche aus, dem guten Glücke sich anvertrauend, welches vielleicht das sehnlich Erwünschte darböte. Man ermüdete nicht in den langweiligsten und sinnlosesten Arbeiten zur Anfertigung der Tinctur, und verfehlte dabei nicht, sich selbst und Andern gleich unverständlich zu seyn. Denn jeder für sich und alle zusammen waren verlassen, weil sie von der Spur der rein objectiven Beobachtung der Natur abwichen. In dieser hülflosen Lage, wo man um keinen Schritt vorwärts kam, wandte man sich jederzeit rückwärts zu verschwundenen Jahrhunderten, immer in der Meinung, die wahre Wissenschaft sey in der Gegenwart verloren gegangen, und nur in alten Schriften gottbegeisterter Männer, obgleich in mystisches Dunkel gehüllt, enthalten. Weil, meinte man, diese Wissenschaft eine heilige sey, und nur durch göttliche Offenbarung dem armen Menschengeschlechte könne mitgetheilt worden seyn, so hätten auch diejenigen, welche die Offenbarung empfingen, nicht in profaner Weise sich der Welt gegenüber aussprechen können und dürfen. Die Geheimnisse solcher heiligen Männer und Frauen, welche die Offenbarung empfingen, oder der Zeit nach ihr am nächsten standen, zu ergründen, nach den Vorschriften derselben die Tinctur auszuarbeiten und sie zur Metallverwandlung anzuwenden, dazu genüge daher auch nicht die blosse Einsicht in die Sache selbst, sondern dazu werde auch ein hoher Grad von Frömmigkeit erfordert. Daher schienen denn auch Gebete zu Gott und seinen Engeln sehr nöthig, auch wohl Beschwörungen böser Geister, welche das grosse Werk stören möchten, nicht überflüssig. Um ganz sicher zu gehen, nahm man auch allmälig die Theosophie, Chiromantie, Astrologie, Magie und andere geheime Wissenschaften zu Hülfe, und auch die Lehren der *Cabala* blieben nicht unbeachtet.

Dieser aufgethürmte Mysticismus erreichte endlich seine äusserste Höhe in der mystisch-poetischen Auffassung der Metallverwandlung. Man glaubte an eine Seele des Goldes, welche eben die Tinctur sey, die man entweder aus dem Golde selbst, oder aus andern Dingen ausziehen müsse, um damit unedle Metalle zu Gold zu beleben. Oder man dachte sich einen Saamen des Goldes, welcher durch eine

Art von Gährung oder Putrefaction keime, wachse und zur goldnen Frucht reife. In Folge dieser aus der belebten Natur hergenommenen Vorstellungen verschwand jeder klare Begriff von den Mitteln zur Erreichung des Zweckes der Alchemie. Man liebte es, seine Ansichten in Hieroglyphen und allegorischen Figuren auszudrücken, die beliebige Deutung derselben Jedem frei gebend. Es konnte nicht anders seyn, als dass auch die alte Mythologie manche ihrer Bilder herleihen musste, da sie unverkennbar eine Dichtung ist, entstanden aus der Vermischung des Körperlichen und Geistigen, sinnreich ausgebildet, geschmacklos entartet.

Solche Tiefe des Wissens, solche Kenntniss der geheimsten Geheimnisse der Natur und der sie belebenden Gottheit konnte nur den Eingeweihten eigen seyn, den *Weisen* und *Philosophen*. Je mehr sich befürchten liess, dass der Besitz solcher heiligen Kenntnisse verloren gehe, oder doch unnütz werde, wenn Uneingeweihte das Heiligthum befleckten, desto eifriger war man bestrebt, sich in mystisches Dunkel zurückzuziehen, um das Nichtverstandene dem gemeinen und gesunden Verstande in möglichster Weise unverständlich zu machen. Was Wunder also, wenn man die eingebildete Erkenntniss nicht nur unter Hieroglyphen versteckte und in unverständliche Ausdrücke einkleidete, sondern auch diese nicht einmal gab? Man überlieferte sich zuweilen Bücher, in denen die Weisheit mit geheimnissvoller Tinte geschrieben enthalten war, so dass die Möglichkeit, die Anleitung zur Weisheit nur vor das Auge zu bringen, schon eine grosse Kunst war. Deshalb hielt man wohl gelegentlich Bücher *), in denen ganz und gar nichts geschrieben war, für Werke des wichtigsten Inhaltes, und wurde somit auf das reine Nichts reducirt, welches einst die Basis eines philosophischen Systemes werden sollte.

In der Alchemie, als einer Kunst, konnte aber das blosse Wissen nicht das Höchste seyn. Höher, als die Weisen standen also die *Adepten*, die ausübenden Alchemisten, welche die Meisterschaft in der *Bereitung* der Tinctur sich erworben hatten. Die Anwendung der Tinctur zur Goldbereitung war so einfach, dass sie selbst dem Uneingeweihten anvertraut werden konnte. Diejenigen, welche der Wissenschaft nur nachstrebten, und den Stein der Weisen zu bereiten sich bemühten, nannten sich blos *Alchemisten*. Höchst

*) Ein solches Buch ist mir aus der Grossherzogl. Bibliothek zu Weimar als Curiosum mitgetheilt worden.

selten machten die Alchemisten, wenigstens öffentlich, Ansprüche auf den Titel eines Adepten, in der Besorgniss vor Verfolgungen der Gewalthaber. Nur Betrüger traten dreist und keck mit ihrer Meisterschaft hervor, und büssten nicht selten ihre Verwegenheit auf der Folter und dem Schaffot. Daher wurden hauptsächlich nur Verstorbene für Adepten erklärt, in deren Schriften man das Geheimniss zu finden glaubte, oder deren werkthätige Leistungen, durch Legenden ausgeschmückt, ihnen das Epitheton beglückter Adepten verschaffte.

Ein solcher Adept zu Anfange des 15. *Jahrhunderts* war der Benedictiner-Mönch Basilius Valentinus, der Grosse zubenannt, über dessen verborgene Existenz man lange in Ungewissheit blieb, ungeachtet auch Kaiser Maximilian I. schon im 16. Jahrhundert genaue Nachforschung anstellen liess. Erst im 17. Jahrhunderte erfuhr man, dass dieser weltberühmte Benediktiner im Peterskloster zu Erfurt gelebt habe. Die Schriften des Basilius wurden, ohne dass man über deren Abkunft etwas erfuhr, in Handschriften über alle Länder verbreitet, und finden sich zuweilen noch in Bibliotheken, z. B. in Weimar und Wien. Später sind sie oft gesammelt in Druck gegeben worden. Als Thüringer arbeitete Basilius vorzüglich mit den ihm zu Gebote stehenden Erzen, mit Kupfer, Eisen, Vitriol und Antimon. Hieran ersieht man, dass er durch dieselben rohen Stoffe, welche unsere heutigen thüringischen Alchemisten benutzen, getäuscht wurde. Seine Schriften haben vorzüglich dazu beigetragen, dass die Alchemie immer mehr an Ausdehnung und Ansehen gewann, besonders in den höhern und allerhöchsten Kreisen der Gesellschaft. Deshalb nannte man sie auch oft die *„königliche"* Kunst. Es konnte aber nicht fehlen, dass sie unter diesen Umständen auch häufig Abentheurern ein willkommenes Mittel zu gewinnreichem Betruge ward. Heinrich IV. von England verbot mittelst einer Parlamentsacte die Gold- und Silbervermehrung bei Lebensstrafe, während Heinrich VI. kaum 50 Jahre später durch Decrete alle Edlen, Doctoren, Professoren, und besonders die Geistlichen aufforderte, nach dem Steine der Weisen zu suchen, um Mittel zur Tilgung der Staatsschulden zu gewinnen. In nationaler Weise ertheilte dieser englische König auch Patente zur Goldbereitung und zum Verkaufe von Lebenselixir *). Von dieser

*) Scheint es doch fast, als hätten jene Patente noch einen nachtheiligen Einfluss behalten auf den leidigen und widerwärtigen Arzneihandel in England bis auf diesen Tag.

so entschiedenen und nachdrücklichen Aufmunterung einer für tiefe Weisheit gehaltenen eiteln Kunst, lässt sich nur ein schlimmer Erfolg erwarten. Er zeigte sich denn auch, dieser Erfolg, in der Anfertigung falscher Münzen, welche unter dem Namen der falschen *Heinrichsnobel* berüchtigt worden sind. Man brachte diese Münzen aber schlau genug nur in dem damaligen Kriege mit Frankreich in Umlauf, weshalb denn der Finanzminister Le Cor den König Karl VII. von Frankreich überredete, gleiche falsche Goldmünzen ausprägen zu lassen. Später aber nach dem Siege Karl's über die Engländer wurde Le Cor als Falschmünzer angeklagt und des Landes verwiesen. Von Eduard IV. von England wurden Carter und Ripley ihrer alchemistischen Kunst wegen sehr begünstigt und ausgezeichnet.

In Deutschland vorzüglich fand die Alchemie viele Verehrer und Anhänger. Unter ihnen zeichnet sich die Kaiserin Barbara, zweite Gemahlin des Kaisers Siegismund aus, welche auf ihrem Wittwensitze zu Königsgräz fleissig laborirte und gern für eine Adeptin gelten mochte. Die Geschichte sagt der gelehrten Kaiserin aber nach, dass sie sich und Andere getäuscht habe. Gleichfalls war der zweite Sohn Friedrich I., Kurfürsten von Brandenburg, der Markgraf Johannes, in seiner Residenz Plessenburg vor Culmbach in der Alchemie so thätig, dass er in der Geschichte des Brandenburgischen Hauses vorzugsweise Johann der Alchemist heisst. Unter den Geistlichen thaten sich Trithemius, Abt zu Trier, und Georg Angelus, Abt zu Eger hervor. Ein nicht unwichtiger Schriftsteller des 15. Jahrhunderts war Bernhard von Trevigo, welcher ganz Europa, selbst die Barbarei, Aegypten, Palästina und Persien durchreist, und besonders in den Klöstern dem Steine der Weisen nachgeforscht hatte. Auch von der Poesie wurde die Alchemie unterstützt; denn aus diesem Zeitraume findet sich nicht allein ein von allegorischen Figuren begleitetes Lobgedicht auf die geheime Kunst, welches einem Edlen von Lambspringk zugeschrieben wird, sondern auch ein, freilich sehr magerer alchemistischer Roman: „der uralte Ritterkrieg," von einem Anonymus. Es ist darin ein Kampf des *Sol* und *Mercurius* gegen den Stein der Weisen beschrieben, in welchem der letztere Sieger bleibt. Nur wenige unserer jetzigen Romane mögen so viele und späte Auflagen — denn die letzte dieses alchemistischen Gedichts erschien 1765 zu Leipzig — erleben, wie diese Dichtung, in welcher die Alchemisten ohne Zweifel tiefe Weisheit verborgen glaubten. Endlich ist auch bemerkenswerth, dass ein

Schlesier, Ludwig von Neus, zuerst als *fahrender Alchemist* auftritt. Am Hessischen Hofe zu Marburg machte er vor vielen Zuschauern Gold, sollte dann sein Geheimniss offenbaren, und als er sich dem nicht fügen wollte oder vielmehr konnte, wurde er auf Veranlassung des Hans von Dörnberg, des Hofmeisters des Landgrafen Heinrich's III., eingekerkert, gefoltert und dem Hungertode übergeben. Viele der spätern fahrenden Alchemisten hatten dasselbe Schicksal, dem sie immer durch List zu entgehen gedachten. Auch sind wohl solche Gaukler als Märtyrer ihrer göttlichen Kunst angesehen worden. Wir aber werden sie als Opfer eines für uns kaum erklärlichen Fanatismus beklagen müssen.

Im 16. *Jahrhundert* war selbst die grosse Kirchenspaltung nicht vermögend, die Bestrebungan der Alchemisten zu hindern, oder denselben eine andere Richtung zu geben. Sonderbar ist aber, dass Pabst Leo X. uneingedenk des alten Bannfluches der Kirche, es geschehen liess, dass ein Italiener Augurelli ein Lobgedicht auf die Alchemie in drei Büchern ihm dedicirte und überreichte. Obgleich der Pabst dem Poëten nur einen leeren Beutel verehrte mit dem Bemerken, dass die besungene Kunst einen guten Inhalt bald liefern werde, so mag doch der ganze Vorgang zur weitern und ungescheueten Aufnahme der Alchemie in katholischen Ländern beigetragen haben. Auch erlebte das Gedicht ein ganzes Jahrhundert hindurch sehr viele Auflagen und ward allgemein verbreitet. Mit einer gelehrten alchemistischen Schrift trat Pico, Fürst von Mirandola, hervor, und ermuthigte dadurch wahrscheinlich mehrere katholische Geistliche in Italien, Spanien, Frankreich, in den Niederlanden und in Deutschland zu ähnlichen Schriften. Es ist daher ganz irrig zu glauben, dass die Alchemie in den protestantischen Ländern durch die Kirchenreformation befördert worden sey. Melanchthon erklärte vielmehr die Alchemie geradezu für eine „gleissende Betrügerei," und fand dazu um so mehr Veranlassung, als die geheime Kunst, aus ihrem uralten Wohnsitze, den Klöstern, vertrieben, sich auf alle Weise eine unsichere Stätte im gemeinen Leben erstrebte. Luther, der Bergmannssohn und der ehemalige Mönch aus der Kloster gesegneten Stadt, von woher ein Jahrhundert früher das helle Licht des Basilius Valentinus geleuchtet hatte, besass ohne Zweifel einige Kenntniss der Chemie. Irgendwo sagte er *): „Die Kunst der Alchemey ist

*) Vergl. Schmieder's Geschichte der Alchemie. Halle 1832. pag. 262.

recht und wahrhaftig der alten Weisen Philosophey, welche mir sehr wohl gefällt, nicht allein wegen ihrer Tugend und vielerlei Nutzbarkeit, die sie hat mit Destilliren und Subliminiren in den Metallen, Kräutern und Olitäten, sondern auch von wegen der herrlichen, schönen Gleichniss, die sie hat mit der Auferstehung der Todten am jüngsten Tage." Dieses Gleichniss führt Luther weiter aus *), und hat dadurch die unverdiente Ehre erworben, von den Alchemisten für einen der Ihrigen und einen Freund des Goldmachens gehalten zu werden. Die freiere und unverkümmerte Forschung in jedem Gebiete des Wissens, welche die Reformation im Gefolge hatte, hat inzwischen wesentlich dazu beigetragen, dass die Alchemie an den Höfen deutscher und anderer protestantischen Fürsten mehr Aufnahme fand, denn je zuvor. Einen vorzüglichen Anstoss erhielt die Alchemie aber durch Paracelsus Theophrastus Bombastus von Hohenheim, einem gebornen Schweizer, welcher ungeachtet seiner Prahlereien und seines sprichwörtlich gewordenen Wortschwalles sich grosse Verdienste um Medicin und Chemie erwarb. An der Universität zu Basel wirkte er nur kurze Zeit, da er eine umherschwärmende Lebensweise vorzog, die ihn aber an der Abfassung vieler berühmt gewordenen Schriften nicht hinderte. Zu dieser Zeit ging die Chemie immer von den Goldmachern aus, und so geschah es, dass einige Alchemisten, wie namentlich der um das sächsische Berg- und Hüttenwesen sehr verdiente, und vom Herzog Moritz sehr geachtete Georg Agricola zu Chemnitz, mehr der praktischen und reell nützlichen Chemie sich zuwendeten, andere aber lediglich beim Goldmachen stehen blieben, und so zuletzt nothgedrungen zu Betrügern wurden. Unter den letztern ist Leonhard Thurneysser, der gefeierte Leibarzt des Kurfürsten Johann Georg's von Brandenburg, und zugleich Director des alchemistischen Laboratoriums der Kurfürstin zu Halle, berüchtigt worden. Er musste jedoch zuletzt Berlin verlassen und wandte sich auf seinen Fahrten nach Italien, wo er an der Tafel des nachmaligen Grossherzogs von Toscana, zum grossen Erstaunen der Anwesenden, einen eisernen Nagel in Gold verwandelte. Dieser Nagel wurde nebst einem eigen-

*) Gewiss mit mehr Glück und Geschick, als einer unsrer heutigen protestantischen Theologen (in Fichte's Zeitschrift für speculative Theologie) in der chemischen Anziehung eine Analogie mit der Heiligung findet.

händig geschriebenem Atteste des Grossherzogs im Schlosse zu Florenz als ein schlagender Beweis für die Wahrheit der Alchemie lange aufbewahrt und vorgezeigt. Auch einer fahrenden Adeptin gedenkt die Geschichte dieser Zeit. Anna Maria Ziegler verhiess dem Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg, demselben, welcher eine bis auf die neuere Zeit gültig gebliebene Kirchenordnung gab, goldene Berge, wurde aber nach überwiesenem Betruge, gleich einer Hexe, in einem eisernen Stuhle verbrannt. Die Betrügereien dieser Art nahmen so überhand, dass nicht allein Gelehrte, namentlich Thomas Lieber, Professor zu Basel, dieses Unwesen in Schriften bestritten, sondern auch der Meistersänger Hans Sachs in einem besondern Gedichte, worin er die Geschichte eines Alchemisten am Hofe des Kaisers Maximilian besingt, seine Landsleute davor warnt. Inzwischen trieb Kaiser Rudolph II. zu Prag, ausser Astrologie und Magie, so eifrig die Alchemie, dass er oft der deutsche Hermes trismegistus genannt wurde. An seinem Hofe versammelten sich daher, ausser den Leibärzten, denen vorzüglich die Bereitung der rothen Tinctur oblag, auch viele fahrende Alchemisten, unter denen der landflüchtige Engländer Kelley sich besonders hervorthat. Die Kunst dieses Alchemisten schien so ausgemacht, dass er mit Ehren überhäuft und zum Freiherrn creirt wurde. Da es aber mit der Bereitung seiner rothen Tinctur nicht gelingen wollte, so wurde er eingekerkert, und, auch ungeachtet der Reclamationen der Königin Elisabeth, gefangen gehalten. Dass die grosse englische Königin den allgemein verbreiteten Glauben an die Alchemie theilte, scheint nicht allein aus diesen Reclamationen ihres Unterthans, sondern auch aus der Auszeichnung hervorzugehen, mit welcher der Begleiter Kelley's, der als Magier auch in Prag angesehene Dr. Dee nach seiner Rückkehr nach England von ihr empfangen wurde. Von König Jacob I. wurde jedoch Dr. Dee seiner Dienste als Alchemist entlassen.

Wenn nun auch in Sachsen und Thüringen die Alchemie viele Anhänger und Verehrer fand, und wenn die erhabenen Fürsten dieser Länder der geheimen Kunst eine hohe Aufmerksamkeit schenkten: so ist das um so natürlicher, als der ausgezeichnete Bergbau und das höchst wichtige Hüttenwesen in Sachsen und Thüringen, bei den damaligen chemischen Kenntnissen sehr leicht auf die Idee der Golderzeugung führen konnten. Denn gerade in vielen unserer Erze, in dem Kupferschiefer von Ilmenau, Mansfeld u. a.

O., dem Fahlerze vom Rothenberge bei Saalfeld, dem Bleiglanze, dem Rothgiltigerze von Freiberg, dem Kupferkiese u. s. w. finden sich zuweilen kleine Mengen von Gold, dessen Vorkommen man früher lediglich durch verwickelte metallurgische Arbeiten nachweisen, und mithin auch wähnen konnte, das erhaltene Gold sey nur ein Product glücklicher und geschickter Handgriffe. Der grosse Kurfürst August von Sachsen richtete zu Dresden ein eigenes Laboratorium, das sogenannte Goldhaus, ein, worin er höchstselbst alchemistischen Beschäftigungen häufig oblag. Die Wahrheit der Alchemie glaubte der Kurfürst durch die Geomantie bestätigt zu finden. In einem Briefe an einen Italienischen Herrn, Namens Francesco Forense, vom Jahre 1577 schreibt derselbe: „so weit bin ich in der Sache gekommen, dass ich aus 16 Loth Silber täglich 6 Loth Gold machen kann". Einen Rival fand der Kurfürst an seiner Gemahlin, Anna von Dänemark, welche zu Annaburg ein „unvergleichliches" beständig benutztes Laboratorium einrichten liess. Unter solchen Verhältnissen konnte es nicht an Alchemisten fehlen, welche in Dresden eine günstige Aufnahme suchten und fanden. Einer derselben, Namens Beuther, nahm aber ein tragisches Ende in seiner Gefangenschaft, während immer neue Gaukler durch ihre Kunstgriffe sich Eingang zu verschaffen wussten. Der gefüllte Schatz, welchen Kurfürst August nicht weniger hinterliess, als Kaiser Rudolph, bestärkte die öffentliche Meinung an dem guten Erfolge der alchemistischen Bestrebungen dieser Fürsten. Der Nachfolger August's, Kurfürst Christian I., setzte während seiner kurzen Regierung die alchemistischen Arbeiten fort; jedoch wurden sie während der Administration des Kurfürstenthums unter Herzog Friedrich Wilhelm von Altenburg aufgehoben und die Alchemisten verabschiedet. Einer derselben, Namens Schwertzer, wagte sich, trotz des unglücklichen Ausganges mit Kelley, an den Hof des Kaisers Rudolph und fand auch solche Gnade, dass er zum Berghauptmann von Joachimsthal ernannt wurde. Am Schlusse des 16. Jahrhunderts blühte die Alchemie auch am Hofe Herzogs Friedrich von Würtemberg, welcher Fürst zu Gross-Sachsenheim eine so grosse Anzahl von Alchemisten unterhielt, dass die Landstände gegen den dadurch verursachten Aufwand dringende Vorstellungen machten.

Das 17. *Jahrhundert* beförderte noch mehr das Ansehen der Alchemie, nicht weniger in den katholischen, als den protestantischen Ländern, nur wurde sie in den letztern zugleich offener und freier besprochen und bekämpft, gemäss

dem Geiste des Protestantismus, welcher auch in diesem Gebiete sich geltend machte.

Am Hofe zu Dresden, unter Kurfürst Christian II. sehen wir zu Anfang dieses Jahrhunderts den Schotten Setonius mit grossen Ehren aufgenommen, nachher aber, als er sein Versprechen, die rothe Tinctur zu machen, nicht hält, mehre male gefoltert, um ihm ein Geheimniss abzupressen, welches er gar nicht besass und nicht besitzen konnte. Aus seinem streng bewachten Gefängnisse wurde er jedoch von Michael Sendivogius, einem polnischen Edelmanne, befreit und nach Krakau geführt, wo bald nachher Setonius starb, in Folge der ausgestandenen Martern. Eine solche tragische Begebenheit, ganz ähnlich den Hexenprozessen, kann, auch in ihrer öftern Wiederholung uns weniger befremdlich erscheinen, wenn wir die Zeit beachten, in welcher sie sich zutrug. Am allerwenigsten kann uns Jenensern dieses harte Criminalverfahren Wunder nehmen. Wurde doch noch ein volles Jahrhundert später ein Jenaischer Student religirt, weil er sich hatte beikommen lassen, in der Christennacht 1715 einen Schatz in einem Weinbergshäuschen bei Jena zu heben, wobei er beinahe ein Opfer der tödtlichen Wirkung des Kohlendampfes geworden wäre. Und verweigerte man doch seinen beiden durch Kohlendampf verunglückten Gefährten ein christliches Begräbniss, weil die *theologische* und *juristische Fakultät* der Universität Leipzig entschieden, solche Uebelthäter, da sie mit dem Teufel im Bunde gewesen, müssten noch nachträglich in auffälliger Weise dem Henker überliefert werden*).

*) Dieser die damalige Zeit sehr bezeichnende Vorfall findet sich beschrieben in: „*Wahre Eröffnung der Jenaischen Christnachts - Tragödie u. s. w. Auf hohen Landesfürstl Special-Befehl publicirt. Jena*, 1716.“ Obgleich mehrere Stimmen sich erhoben in und ausser Jena, und namentlich auch die medicinische Facultät zu Leipzig, dass der Kohlendampf die wahre Ursache des Todes mehrerer Personen gewesen sey, so wurde doch das Urthel der beiden andern Leipziger Facultäten an den Inquisiten vollzogen. Ein Schneider, welcher um das Teufelsbannen gewusst hatte, wurde auf 10 Jahre des Landes verwiesen. Dieses Urthel unterscheidet sich kaum von dem, welches das Inquisitionstribunal zu Rom noch 1790 gegen den berüchtigten Cagliostro erkannte. Nicht wegen seiner vielfältigen Betrügereien, sondern wegen seiner Ketzerei und Zauberei wurde dieser grosse Gauner zu ewigem Gefängniss verdammt. Höchst merkwürdig, an vielen Stellen aber sehr unglaublich, ist die actenmässige Relation über den Pro-

Inzwischen muss doch das traurige Schicksal Seton's tiefen Eindruck gemacht haben. Denn ein würtembergischer Theolog, Valentin Andreä, nahm davon Veranlassung zur Gründung der Gesellschaft der *Gold-* und *Rosenkreuzer*, einer berüchtigt gewordenen Societät, deren Zweck die Auffindung des Steins der Weisen und der Lebenspanacee war. Die Drangsale des 30jährigen Krieges waren dem alchemistischen Treiben vielleicht mehr förderlich, als hinderlich, besonders in den mit Krieg überzogenen protestantischen Ländern. Apotheker, Aerzte, Professoren und Geistliche laborirten und schrieben über Alchemie mit grösstem Eifer, und fahrende Alchemisten fanden an den meisten deutschen Höfen zuvorkommende Aufnahme. Der Glaube muss unerschütterlich gewesen und gelegentlich auch geschickt benutzt worden seyn. Wenn von Gustav Adolph die Sage verbreitet wurde, dass er im Jahre 1632 zu Erfurt eine grosse Menge Münzen aus alchemistischem Gold und Silber habe prägen lassen, so wurde dieses Gerücht vielleicht für nützlich erachtet in den damals bedrängten und drängenden Zeitläuften. König Christian IV. von Dänemark war ein eifriger Alchemist. Er ernannte seinen Münzmeister Harbach zum Leibalchemisten und befahl ihm, aus dem gemachten Golde Ducaten zu schlagen. Diese Münzen zeigten auf der einen Seite das Bildniss des Königs, auf der Kehrseite eine Brille mit der lateinischen Beischrift: „Siehe die Wunder des Herrn", nebst der Jahreszahl 1647. Diese Brillendukaten bewiesen aber gar wenig, was sie beweisen sollten, nemlich die Kunst des königlichen Alchemisten. Die Holländer erlaubten sich eine ironische Gegenvorstellung gegen die Annahme derselben durch Ausprägung einer Kupfermünze, welche auf der einen Seite vergoldet war und hier die Aufschrift enthielt: *„aus Nord komt Gold"*, auf der Kupferseite aber: *„mar wenig."*

In den katholischen Ländern verbarg sich der Wahn der Alchemisten noch immer gern hinter den Mauern der Klöster, oder wagte sich nur vorsichtig hervor; denn das alte Verbot der Kirche bestand damals noch, wie heute, und konnte also Gewissensscrupel erregen. Die allgemeine Bewegung, in welche der menschliche Geist gerieth, musste sich jedoch allenthalben auch auf die so hoch geachtete geheime Kunst erstrecken. In Italien standen sehr viele alche-

---

cess des Joseph Balsamo, genannt Graf von Cagliostro, bei dem römischen Inquisitionsgericht; im *Teutschen Merkur* vom Jahre 1791.

mistische Schriftsteller auf, in Spanien und Frankreich einzelne, zu Brüssel aber der in vieler Hinsicht um die Chemie sehr verdiente Baptist van Helmont, Herr von Merode. Nirgends aber wurde die praktische Alchemie so viel betrieben, als am deutschen Kaiserhofe und an mehrern katholischen Höfen Deutschlands. Die fahrenden Alchemisten trieben sich in katholischen, wie in protestantischen Ländern herum, scheinen aber in jenen wenigstens glimpflicher behandelt worden zu seyn. Jedoch wurde ein gewisser Dubois, welcher in Gegenwart des Cardinals Richelieu und Ludwig's XIV. die Flintenkugel der Schildwache in Gold verwandelte, eingekerkert, damit er sein Geheimniss angebe, und als er dieses nicht vermochte, nach kurzer Frist gehängt. Der Kaiser Ferdinand III. zu Prag hielt sich durch eine vor ihm bewerkstelligte Transmutation überzeugt und liess aus dem gemachten Golde nicht allein eine Denkmünze von 300 Ducaten an Werth prägen, sondern gelobte auch eine Belohnung von 100,000 Rthl. dem versteckt geglaubten Adepten, welcher die verbrauchte, kleine Menge rother Tinctur einem gewissen Richthausen und durch diesen dem Grafen Russ in die Hände gespielt haben sollte. Der Kaiser merkte den Betrug eben so wenig, als einen zwei Jahre später vom Oberjägermeister, Baron Pfenniger ihm gespielten. Richthausen wurde zum Freiherrn von Chaos ernannt und erscheint als Haupturheber des listigen Betruges, da er sich einige Jahre später mit gleichem Glücke im Goldmachen am Hofe des Kurfürsten von Mainz, Johann Philipp, zeigte. Grosses Aufsehen erregte ein fahrender Alchemist, mit Namen Mote Snyders, welcher im Jahre 1660 vor Kaiser Leopold I. und dann vor dem Münzmeister Guillaume zu Aachen Blei in Gold verwandelte. Letztern Vorgang hielten die Herren Bürgermeister der Stadt für wichtig genug, um darüber ein förmliches und ausführliches Protocoll aufzunehmen.

Solche Vorgänge mussten die Idee der Metallverwandlung selbst bei ausgezeichneten Chemikern, wie z. B. Glauber, theils verstärken, theils aber auch vollständig erschüttern. Also begann ein Kampf, in welchem sich Jena hervorthat; denn Rolfink, Professor der Medicin, griff zuerst 1645 die Alchemie mit tüchtigen Waffen an und fand an Athanasius Kircher, einem Jesuiten zu Fulda, einen Mitkämpfer, welcher jedoch vom Standpunkte der Kirche aus zugab, dass der Teufel zuweilen solch Blendwerk, wie die Golderzeugung, bewirke, um die Seelen zu verführen. Den Antialchemisten entgegen standen Osiander, Professor

der Theologie zu Tübingen, und Clauder, Arzt zu Altenburg. Wie wenig das Widerstreben der ersteren aber gegen den gewaltigen Strom vermochte, geht aus der Bildung einer alchemistischen Gesellschaft zu Nürnberg im Jahre 1654 hervor, welche ein halbes Jahrhundert hindurch bestand. An der Spitze der Societät stand ein Pfarrer, Wülfer. Ein thätiges Mitglied derselben war der Pfarrer Leibnitz, durch dessen Einfluss sein noch junger Neffe, der nachmals berühmte Leibnitz, zum Secretair der Gesellschaft befördert wurde. Aus der frühen Bekanntschaft, welche Leibnitz mit der praktischen Alchemie auf diese Weise sich erwarb, erklärt es sich, warum der grosse Philosoph ungeachtet des Widerspruchs mit seinem eignen System doch noch am Abend seines langen Lebens die Möglichkeit des Goldmachens zugestand. Noch ein anderer berühmter Philosoph, Benedict Spinoza, schenkte den Künsten des Alchemisten Schweitzer, welcher sich gewöhnlich Helvetius nannte und Leibarzt des Prinzen von Oranien war, eine besondere Aufmerksamkeit. Eben dadurch bestätigt sich, dass der Glaube an die Metallverwandlung keineswegs ein Wahn war, welchen bloss Schwärmer oder Ungebildete hegten, sondern der sich auch vertrug mit der durchgebildetsten Gelehrsamkeit in allen Ländern. Ganz natürlich war es daher auch, dass immer mehr Fürsten und Edle, welche die Kosten unfruchtbaren Strebens nicht scheuten, dem damit verbundenen Reize nicht widerstanden, und dass sie zunehmend heimgesucht wurden von ehrlichen und betrügerischen Alchemisten. Der ehrlichen gab es freilich nur wenige, und sie waren eigentlich nur Chemiker, welche den allgemeinen Glauben an das Goldmachen öfters nur theilen mochten, um ihrer aufstrebenden, nützlichen Wissenschaft Eingang zu verschaffen. Zu diesen scheint der Leibarzt und Professor Becher zu Mainz gehört zu haben. Dieser für seine Zeit ausgezeichnete Chemiker und Technolog trieb zwar an den Höfen zu Mainz, München und Wien alchemistische Künste, aber ohne sonderlichen Erfolg und wahrscheinlich nur in der Absicht, seine industriellen Unternehmungen, welche der Zeit voraneilten, befördert zu sehen. Betrüger waren dagegen die meisten fahrenden Alchemisten, wie der Baron von Wagnereck, von Schröder und von Reinersberg am Hofe Leopold's I. zu Wien. Wenn später der Betrug entdeckt wurde, so konnte man öfters nichts Besseres thun, als ihn vergessen. Jedoch bestrafte man auch nicht selten die Betrügerei nach Gebühr und dem Geiste der Zeit entsprechend. So liess

z. B. der Markgraf Georg Wilhelm von Bayreuth den Baron von Krohnemann, welcher nicht allein den Markgrafen betrogen, sondern auch den Generalsuperintendenten Kaspar von Lilien um 10,000 Fl. gebracht hatte, durch den Strang hinrichten. Manche dieser leichtsinnigen Menschen wurden gewiss oftmals durch die Macht der Umstände erst zu durchdachtem und unerhörtem Lug und Trug verleitet, wenn sie nemlich darin ein Mittel sahen, sich aus grossen Verlegenheiten zu ziehen oder aus der Gefangenschaft zu befreien, welche nicht selten das Loos der Prahler wurde. Gescheidte und gebildete Alchemisten wurden von einem so harten Geschick nicht betroffen, sondern gelangten manchmal ihrer übrigen Kenntnisse und Verdienste wegen zu grossen Ehren. Ein Beispiel dieser Art gibt der als Chemiker ausgezeichnete und als Verfertiger des schönsten Rubinglases bekannte Kunkel von Löwenstern, welcher zuerst als Alchemist bei den Herzogen von Lauenburg, dann als Director der Laboratorien zu Dresden und Annaburg unter dem Kurfürsten Johann Georg II. fungirte, hierauf vom Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg zur Direction seines Laboratoriums in Berlin und zuletzt von Karl XI. nach Stockholm berufen und in den Freiherrnstand erhoben wurde.

Fragt man nach der Ursache, warum ungeachtet der stets sich vermehrenden Betrügereien und der stets erfolglosen Bemühungen der Alchemisten die Verehrer der geheimen Kunst doch immer mehr anwuchsen im Laufe des 17. Jahrhunderts, so ist zunächst zu bedenken, dass die nächste Zeit nach dem 30jährigen Kriege eine Durchgangsperiode des menschlichen Geistes war, in welcher also auch Extreme sich finden mussten. Dann ist aber leicht einzusehen, dass, da nicht jedesmal die absichtliche oder absichtlose Täuschung bei der Goldverwandlung bemerkt wurde, die Betrüger zuversichtlicher auftreten konnten, die wahrhaftigen Alchemisten aber desto fester in ihrem Glauben werden mussten, je mehr sie das häufige Misslingen ihrer Arbeiten nicht sowohl physischen Gründen, als einem Mangel an Frömmigkeit, und das jeweilige Gelingen einer göttlichen Erleuchtung zuschrieben. Zu den anmaasslichen Betrügern gehört Borri, ein wegen Vergehungen gegen die Hirarchie aus Italien geflüchteter Mailänder, in Diensten König Friedrich III. von Dännemark, welcher vorgab, unter dem Einflusse eines alchemistischen Geistes zu stehen. Dieser Geist, den Borri seinen *Homunculus* nannte, hatte einst den Bau eines Ofens angegeben. Als der König den

Ofen in seiner nächsten Nähe haben wollte, musste der unantastbare Ofen sammt dem Hause, worin er sich befand, mittelst Maschinen über den Schlosswall gehoben werden. Der Nachfolger König Friedrich's theilte nicht den Glauben an die Alchemie, und Borri wurde entlassen. Ihn aber bewogen Nachrichten über die Erfolge der Alchemie in Griechenland, Aegypten und der Türkei, so wie Gerüchte von den alchemistischen Bestrebungen des Ali Bassa von Kahira und des Mahomed Kiuperli, Grossveziers unter Muhamed IV., nach 5jähriger Thätigkeit in Kopenhagen, 1670 nach dem Oriente zu gehen. In Ungarn ward er aber fest genommen und unter dem Vorwande des früher gegen ihn ausgesprochenen Kirchenbannes in Rom 25 Jahre lang, bis zu seinem Tode, in Gefangenschaft gehalten. Der Umstand, dass dem gewandten Italiener in der Engelsburg ein eigenes Laboratorium zur Ausarbeitung des Steins der Weisen eingerichtet wurde, beweist die ganz veränderte Ansicht des damaligen Kirchenoberhauptes von der Wahrheit der Alchemie.

Die wahre Naturforschung, deren einzige Autorität in deutlicher Erkenntniss natürlicher Gründe besteht, war noch nicht erstarkt zur Zerstörung des uralten Irrthums, zur Hinlenkung des bewundernswerthen Ernstes und Eifers der Alchemisten auf ausgemachte Wahrheiten und zur strengen Absonderung des Natürlichen von dem Uebernatürlichen und Religiösen. Georg Wolfgang Wedel, Leibarzt und Professor zu Jena, vertheidigte aus allgemeinen Gründen die Alchemie und hat wohl wesentlich mit dazu beigetragen, dass der Wahn der Goldmacher noch bis auf diesen Tag in Thüringen gar häufig anzutreffen ist. Morhof, Professor der Geschichte zu Kiel und Olaus Borrichius, Professor der Philologie, Poesie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, suchte auf historischem Wege die Wahrheit der Alchemie nachzuweisen. Wie wenig auch diese mit grosser Gelehrsamkeit durchgeführten Bestrebungen in einer Sache nützen konnten, deren Inhalt der Beobachtung allein anheim fällt, so viel mögen sie doch dazu beigetragen haben, der Alchemie Glanz und Ansehen in den höchsten und gebildetsten Kreisen fester zu begründen. Unbegreiflich bleibt es jedoch, dass noch in unsern Tagen der Professor Schmieder in Kassel denselben Weg in seiner, übrigens sehr guten und wohl der besten (auch von mir häufig benutzten) Geschichte der Alchemie vom Jahre 1832 betritt, um darzuthun, dass die Kunst, Gold zu machen, nicht immer eine eingebildete gewesen, sondern von einigen Per-

sonen wirklich ausgeübt worden sey. Ein holländischer Philolog, Jacob Toll, suchte in der alten Mythologie das Geheimniss der Alchemie. Gerade so wollen jetzt einige gelehrte Physiker den wesentlichsten Inhalt unserer gegenwärtigen Kenntnisse von der Electricität, dem Electromagnetismus u. s. w. in den ägyptischen Hieroglyphen und griechischen Gottheiten scharfsinnig auffinden. Wäre es aber in der That nicht zu verwundern, wenn Lehren, die wir nur durch viele Versuche und die bezeichnendsten Worte zur Klarheit zu bringen vermögen, in allegorische Bilder eingekleidet, uns irgend verständlich seyn könnten, gesetzt dass sie selbst denen, welche diese Hieroglyphen erdachten, klar vorgeschwebt hätten?

(Der Schluss in einem der nächsten Hefte.)

Analyse einer Concretion, welche sich im Darmkanale eines Pferdes gefunden hat;

vom
Geheimen Hofrath Dr. *Wurzer*
in Marburg.

Ich erhielt diese Concretion durch die Güte des hiesigen Kreis-Thierarztes, Herr Hübner. Das Ganze bildete ein Gefüge aus Feuerschwamm, welcher durch darauf gewirkte animalische Substanzen eine bräunlich-grau-grüne Farbe erhalten hatte, das äusserlich mit einem ziemlich dünnen Rande überzogen war, und wahrscheinlich aus dem Blinddarme des Pferdes herkam.

100 Theile dieser Rinde enthielten:

Fettig-harzige Masse, welche sich in Weingeist löste	0,06
animalische Substanz, welche sich in Wasser löste	0,12
animalische Substanz, welche sich nicht im Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren auflöste	1,61
animalische Substanz, welche weder im Wasser noch in Säuren solubel war .	1,21
phosphorsaures Talk-Ammoniak . .	80,01
benzoesaures Kali	1,01
phosphorsaures Natron . . .	1,50
phosphorsauren Kalk	0,05
Eisenoxyd	0,78
Manganoxyd	0,03
Wasser	12,64
	99,12.

Ich nahm hier ebenfalls wahr, wie früher schon *) der Fall gewesen war, dass in dem Rückstande der abgedampften Flüssigkeit, woraus ich das *phosphorsaure Talk-Ammoniak* niedergeschlagen hatte, *salzsaures Kali* nach dem Glühen übrig blieb; dass aber stets *freies Kali* zurückblieb, wenn ich freie Salpetersäure angewendet hatte. Ich kochte nun einen Theil der gepülverten Concretion mit Alkohol, stellte die filtrirte Flüssigkeit ruhig hin, wo dann nach einiger Zeit kleine Krystalle entstanden, welche sich als *benzoesaures Kali* zeigten; so wohl durch die Niederschlagung des *salzsauren Platins*, als des *salzsauren Eisenoxyds*. Auch über der Lichtflamme verbreiteten sie einen Geruch, der Benzoesäure *ähnelnd*, was sich durch Gegenversuche bestätigte. Gegenversuche fand ich desshalb für nöthig, da Va-

*) Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre. Bd. 7. S. 56.

nille-Geruch des schwach gerösteten Hafers auch vermuthen liess, dass der Hafer beim Rösten Benzoesäure erzeuge; wovon aber Fourcroy und Vauquelin Nichts in demselben fanden.

Ist es ein Zufall, dass gerade in den von mir untersuchten Concretionen dieser Art sich *Benzoesäure* (und zwar an *Kali* gebunden) fand, oder ist dieser Gegenstand oft oder gar immer darin, und nur wegen seiner *geringen* Menge übersehen worden? Die Art der Fütterung erfordert allerdings hiebei vorzügliche Berücksichtigung, wie sich aus den Versuchen der Excremente der Hausthiere von Thaer, Einhof, Zierl, Penot, Morin u. a., so wie aus der Natur der Sache selbst sattsam ergiebt. Zierl sagt in seiner interessanten Analyse der Excremente des Rindviehes, des Pferdes und des Schafes *): „Auffallend ist der Geruch nach brenzlicher Benzoesäure bei den Schaf-Excrementen, und ich glaube, dass es mir noch gelingen wird, die Benzoesäure rein aus den Excrementen abzuscheiden.“ Thomson sagt: „in dem Miste der Pferde und Kühe findet man eine sehr beträchtliche Menge Benzoesäure **).“ Indessen führt er nichts, als diese blosse Bemerkung an.

Es wäre möglich, dass das Aufgefundene *Hippursäure* gewesen wäre, was sich aber bei der *so sehr kleinen* Menge *mit Gewissheit* nicht ausmitteln liess; zumal dadurch nicht, dass die hippursauren Alkalien mit Eisenoxydsalzen, wie die analogen benzoesauren Salze, einen *fleischfarbenen Niederschlag* geben.

---

*) Kastner, a. a. O. S. 476.

**) Thomson's System der Chemie, nach der 2. Ausgabe übers. von Wolff. B. IV. S. 635.

Chemische Studien über das menschliche Blut;

von

Louis René Le-Canu,

Doktor d. Medicin u. s. w.

(Schluss der im XIV Bande. S. 227 abgebrochenen Abhandlung.)

Zweiter Theil.

Wir haben gezeigt, dass die Bestandtheile des Bluts, mit Ausnahme des Fibrins, des Hämatosins und eines Theils Eiweiss, in Wasser aufgelöst sind, einige ohne Zweifel mittelst des Alkali-Carbonates, und das Serum constituiren, während der Faserstoff, das Hämatosin und ein andrer Theil Eiweiss die Kügelchen und folglich den Blutkuchen bilden. Wir wollen nun die Verhältnisse dieser Bestandtheile in den verschiedenen normalen Zuständen nach Geschlecht, Alter und Temperament zu bestimmen versuchen, und dabei die quantitativen Analysen des Serums nach Berzelius (*Annal. de Chim. LXXXVIII.* 62.), Marcet (*Journ. génér. de med. LVI.* 89.), Dumas und Prevost (*Annales de Chim. et de Phys. XXIII.* 59.), Lassaigne (*Journ. de Chim. med. VII.* 604.) und Le-Canu (*Journ. de Pharmac. XVII.*), und die des Bluts nach Dumas und Prevost (*Annal. de Chim. et de Phys. XXIII.* 59.), Denis (*Recherches experim. sur le sang hum.*) und Le-Canu (*Journ. de Pharmac. XVII.* 548.) benutzen.

Nach diesen Analysen würde man für die Zusammensetzung des Venen Bluts des Menschen im Mittel in 1000 Theilen annehmen:

Serum	869,1547
Kügelchen	130,8453
	1000.

Oder:

Wasser	790,3707
Sauerstoff / Stickstoff / Kohlensäure	
extractive Materie	
phosphorhalt. Fett	
Cholesterin	
Serolin	
freie Oelsäure	
freie Margarinsäure	
Chlornatrium	
Chlorkalium	
Chlorwasserst. Ammoniak	10,9800
kohlens. Natron	
— Kalk	
— Magnesia	
phosphors. Natron	
— Kalk	
— Magnesia	
schwefels. Kali	
milchs. Natron	
Salz mit flüchtiger Fetts.	
Salz mit fixer Fetts.	
gelbe färbende Materie	
Eiweiss	67,8040
Kügelchen	130,5453
	1000.

Die Bestandtheile der Kügelchen selbst kann man annehmen in obiger Menge zu

Fibrin	2,9480
Hämatosin . . .	2,2700
Eiweiss	125,6273
	130,8453.

Uebrigens zeigt das Blut desselben Individuums, und so viel möglich unter denselben Umständen, eine solche Verschiedenheit, dass man eine Veränderung der Verhältnisse

der Bestandtheile durch besondere abnorme oder normale Einflüsse nicht eher als erwiesen annehmen kann, bis diese Unterschiede durch mehre vergleichende Analysen constalirt sind. Folgende Tafel aus einer meiner früheren Abhandlungen über das Blut von Männern in kräftigem Alter und völliger Gesundheit, wo dasselbe keinen Veränderungen unterworfen ist, wird dieses ferner bewiesen.

Zusammensetzung des Bluts.

Alter des Individuums.	Extractive, salzige, fette und färbende Materie.	Eiweiss des Serums.	Kügelchen.	Wasser.
45	14,000	72,770	132,820	780,210
26	8,700	71,560	128,670	790,900
36	10,349	66,090	141,290	782,271
38	9,770	67,890	148,450	783,890
48	12,120	65,123	117,484	805,263
62	11,100	65,389	121,640	801,871
32	10,200	64,790	139,129	785,881
26	11,541	62,949	146,885	778,625
30	8,928	71,061	131,688	788,323
34	10,010	78,120	115,850	795,870
Maximum	14,000	78,120	148,450	805,263
Minimum	8,870	57,890	114,850	778,625
Differenz	5,130	20,230	32,600	26,638
Mittel der 10 Analysen	10,689	68,059	132,491	789,321.

Die Ausmittlung der Menge des Hämetosins im Blute, und der Menge des Blutes eines Erwachsenen, nach Quesnay und Fr. Hoffmann 15 Kilogrm., geben das ausserordentliche Resultat, dass jene Blutmenge enthält: 34 Gram. Hämatosin, 3,4 Gram. Eisenoxyd = 2,414 Gram. metallisches Eisen, und dass folglich in dem Blute der 28 Millionen Einwohner Frankreichs 67,592 Kilogrm. metallisches Eisen enthalten sind. Dieser Eisengehalt ist zu gering, um

daraus nach **Menghini's** Vorstellung Instrumente aller Art verfertigen zu können, und zu gross, um anzunehmen, dass es allein aus den Nahrungsmitteln komme.

Uebrigens kann man kein Gewicht auf diese Art von Berechnungen legen, auch sind die Angaben über den Eisengehalt des Blutes nach den verschiedenen Experimentatoren selbst dafür zu abweichend, **Menghini** giebt $\frac{1}{139}$, **Rose** $\frac{1}{167}$, **Rhades** $\frac{1}{5195}$, **Denis** $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{3000}$, auch ich selbst fand $\frac{1}{4405}$.

Noch mehr wie bei Individuen, die in denselben normalen Verhältnissen sich befinden, weicht die Beschaffenheit des Bluts bei solchen ab, die an Geschlecht, Temperament, Alter und Nahrung verschieden sind. Nach meinen Versuchen folgt:

Für das Geschlecht.

		Blut des Mannes.	Blut der Frau.	
Das Verhältniss des Wassers im Blute des Mannes ist geringer als im Blute der Frau.	Max.	805,263	853,135	Differenz, weniger im Blute des Mannes 29,821.
	Min.	778,625	790,394	
	Med.	791,944	821,765	
Das Verhältniss des Eiweisses ist fast dasselbe im Blute des Mannes als in dem der Frau.	Max.	75,270	74,740	
	Min.	57,890	59,159	
	Med.	68,080	66,949	
Das Verhältniss der Kügelchen ist grösser im Blute des Mannes als dem der Frau.	Max.	148,450	129,999	Differenz, mehr im Blute des Mannes 32,981.
	Min.	115,850	68,349	
	Med.	132,150	99,169	

Für das Temperament.

		Männl.	Weibl.	
Das Verhältniss des Wassers ist grösser im Blute lymphatischer als in dem sanguinischer Individuen desselben Geschlechts.	Mittel des lympath.	800,567	803,710	Differenz, mehr für das sanguin. Temp.
	Mittel des sanguin. Temp.	786,584	793,007	Männl. 13,982 Weibl. 10,703

		Männl.	Weibl.	
Das Verhältniss des Eiweisses ist fast gleich im Blute lymphatischer und sanguinischer Individuen desselben Geschlechts.	Mittel des lymphat.	71,702	68,660	
	Mittel des sanguin. Temp.	65,850	71,264	
Das Verhältniss der Kügelchen ist grösser im Blute sanguinischer, als in dem lymphatischer Individuen desselben Geschlechts.	Mittel des lymphat.	136,497	126,174	Differenz, mehr für das sanguin. Temp.
	Mittel des sanguin. Temp.	116,667	117,300	Männl. 19,830 Weibl. 8,874

Für das Alter.

Nach Denis enthält das Fötalblut, dessen Zusammensetzung nothwendig gleich ist dem der Placenta, ein sehr geringes Verhältniss Wasser und ein sehr bedeutendes von Kügelchen. Dieses Verhältniss bleibt während den ersten Zeiten nach der Geburt, und scheint so lange zu bestehen, als das Individuum die stark rosenrothe Farbe behält, 2 — 3 Wochen. Von da bis zu 5 Monaten vermehrt sich das Verhältniss des Wassers, und das der Kügelchen vermindert sich. Von 5 Monaten bis zu 40 Jahren ohngefähr vermindert sich das Verhältniss des Wassers, und das der Kügelchen vermehrt sich. Von 40 bis 70 Jahren vermehrt sich das Verhältniss des Wassers aufs Neue, und aufs Neue auch vermindert sich das der Blutkügelchen. Das Verhältniss des Eiweisses bleibt dasselbe in der Kindheit, im reifen Alter und im Greisenalter.

Diese Resultate ergaben sich aus folgenden Untersuchungen von Denis.

Es enthielt:

	Das Blut eines jungen Hundes von drei Monaten.	Das Venenblut von 5 neugebornen Hunden.
Wasser	830	780
Kügelchen . .	99,4	167
Eiweiss, fette, salzige und extractive Materien	70,6	53
	1000.	100.

Es enthielt das Blut von

	Wasser	Kügelchen
7 Individ. von 5 Monat. bis 10 Jahr im Mittel	830	11
13 — — 10 Jahr — 20 — — —	800	14
11 — — 20 — — 30 — — —	760	17
12 — — 30 — — 40 — — —	760	17
6 — — 40 — — 50 — — —	760	16
8 — — 50 — — 60 — — —	780	15
2 — — 60 — — 70 — — —	790	14

Für die Nahrung.

Das Verhältniss des Wassers ist geringer und das der Kügelchen grösser bei wohl genährten als bei weniger oder schlecht genährten Individuen.

Nach Denis enthielt das Blut:

	eines völlig gesunden Mädchens	desselben Mädchens nach 15tägiger sehr strengen Diät
Wasser . . .	787,0	829,0
Kügelchen . .	132,3	87,9
Eiweiss, extractive, salzige und fette Materien	80,7	83,1
	1000.	1000.

	einer 39jährigen völlig gesunden Frau	derselben Frau nach 8tägiger sehr strengen Diät
Wasser . . .	750	800
Kügelchen . . .	164	110
Eiweiss, extractive, salzige und fette Materien	86	90
	1000.	1000.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich von selbst:

Das Verhältniss des Wassers ist geringer und das der festen Materien grösser, in dem Blute der Männer als in dem der Weiber, in dem Blute sanguinischer als lymphatischer Individuen desselben Geschlechts; in dem Blute Erwachsener als in dem der Kinder und Greise (mit Ausnahme der ersten Tage nach der Geburt), in dem Blute wohlgenährter als schlechtgenährter Individuen. Das Verhältniss der Blutkügelchen zum Serum ist grösser beim Manne als bei der Frau, bei Sanguinischen als bei Lymphatischen, bei Erwachsenen als bei Kindern und Greisen, bei wohlgenährten als bei schlechtgenährten Individuen; grösser auch, nach Dumas und Prevost bei Vögeln als bei andern Thieren, bei Carnivoren als bei Herbivoren, und geringer im Gegentheil bei kaltblütigen Thieren als bei andern. Das Verhältniss der Blutkügelchen scheint sonach ein Maass für die Lebensenergie abzugeben.

Dieses allgemeine Resultat ist von grosser Wichtigkeit, besonders wenn man sich erinnert an die ganz verschiedene Wirkung, welche das Serum und die Kügelchen auf das Nervensystem ausüben, ersteres reizt dasselbe kaum, letztere aber sehr heftig.

Durch ein sonderbares Zusammentreffen scheint jede Ursache, welche die Blutmasse zu verändern strebt, gleich-

zeitig auch das relative Verhältniss der Kügelchen zu vermindern, indem sie das des Wassers vermehrt, der Art, dass der Einfluss dieser Ursachen sowohl die geringere Fülle der Blutgefässe als die Verarmung und Flüssigkeit des darin enthaltenen Blutes herbeiführt. Bei dem weiblichen Geschlecht bringen Mutterblutflüsse, bei beiden Geschlechtern Aderlässe, und die Diät fester Nahrungsmittel denselben Erfolg hervor.

10 Analysen von Frauenblut gaben mir im Mittel:

Wasser	805
Kügelchen	116
Eiweiss	69
Salze, fette und extract. Materien	10
	1000.

2 Analysen von Mutterblutflüssen dagegen:

Wasser	851,590	832,754
Kügelchen	70,250	93,145
Eiweiss	66,870	60,891
Salze, fette und extractive Materien	11,290	13,210
	1000.	100.

Dumas und Prevost fanden im Blute aus dem Aderlass der Jugularis einer Katze:

Wasser	809,2
Kügelchen	116,3
Eiweiss	74,5
	100.

Das 5 Minuten nachher aus der Jugular desselben Thiers erhaltene Blut enthielt dagegen:

Wasser	829,3
Kügelchen	93,5
Eiweiss	77,2
	1000.

In dem Blute eines ersten Aderlasses einer Frau fand ich (*Journal de Pharmac. XVII.* 557):

Wasser	792,897
Kügelchen	127,730
Eiweiss	70,210
Salze, fette und extractive Materien .	9,163
	1000.

Und aus dem Blute von einem zweiten Aderlass an demselben Abend:

Wasser	834,050
Kügelchen	87,510
Eiweiss	71,111
Salze, fette und extractive Materien .	7,329
	1000.

Bei neuen Versuchen habe ich erhalten aus dem Blut eines jungen Mannes:

	von dem ersten	von dem dritten Aderlass
Wasser	780,210	853,46
Kügelchen . . .	139,129	76,19
Eiweiss, Salze, extractive und fette Materien	80,661	70,35
	1000.	1000.

Die proportionelle Verminderung des Bluts in Folge von Mutterblutflüssen und successiven Aderlässen, rührt augenfällig daher, dass unter beiden Bedingungen die Venen auf Kosten des übrigen Systems eine Portion Flüssigkeit absorbiren, die kein Hämatosin enthält, die vielleicht der aequivalent ist, die das circulirende Blut verloren hat; und darin liegt die Wohlthat des Aderlasses in den Fällen, wo es darauf ankömmt, eine Absorbtion zu begünstigen, und besonders bei gewissen Wassersuchten.

In Betreff wässriger Getränke, so scheinen diese, nach Denis, nur mit ausserordentlicher Langsamkeit das Verhältniss der Blutkügelchen zu vermindern, indem sie das Wasser vermehren, vielleicht vermindern sie es gar nicht.

Dritter Theil.

Das arterielle Blut verglichen mit dem venösen Blut, das Blut der Capillargefässe, der Pfortader und der Placenta.

Nichts würde gewiss wichtiger seyn, als das vitale Blut, welches die Arterien enthalten, mit dem venösen Blut, wie es so zu sagen aus den Capillargefässen der Haut trit, in welcher die reine und einfache Umwandlung arteriellen Bluts in venöses Blut vor sich geht, zu vergleichen, und diese vergleichende Untersuchung auf das venöse Blut, welches die Leber, die Nieren und die andern Secretionsorgane auf eine ganz eigenthümliche Weise modificiren, auszudehnen, so wie auf das venöse Blut, welches die Milchgefässe und die lymphatischen Gefässe mit den Materien bereichern, die sich unaufhörlich damit mischen, um den Verlust an Ernährungsflüssigkeit zu ersetzen. Die Kenntniss der Unterschiede in der Constitution des Bluts bei diesen verschiedenen Zuständen kann allein über die Functionen des Respirationsapparates, in welchem der Chylus gleichzeitig mit dem venösen zu arteriellem Blut wird, und über die Rolle, welche die Secretionsorgane spielen, uns richtige Aufschlüsse liefern.

Bis jetzt aber sind die Versuche dieser Art noch zu wenig verfolgt, als dass sie einigermaassen wichtige Resultate hätten geben können.

Vergleichende Untersuchung des arteriellen und des venösen Blutes.

Das arterielle Blut ist dem venösen in seinen chemischen und physischen Eigenschaften sehr ähnlich, und wenn Morin, nach seinen Versuchen glaubt, dass die färbende Materie darin frei von Eisen sey, so muss ich dagegen bemerken, dass ich in der färbenden Materie in dem Blute der Aorta eines Pferdes, einen eisenhaltigen Farbstoff fand, der, wenn nicht völlig, doch wenigstens fast identisch mit dem des venösen Blutes ist. Farbe und Geruch sind bei beiden Blutarten fast gleich; nur ist das arterielle etwas röther und riechender. Die Temp. ist bei beiden gleich (37° R. nach Jurine); nach Scudamore, Krimer, John Davy und Schwenker soll die des arteriellen um 1—2° höher seyn, dagegen nach Coleman, Cooper und Martini etwas geringer. Setzt man die Wärmecapacität des arteriellen Blutes zu 839, so ist die des venösen 852, nach Davy. Von einigen wird die Dichtigkeit des arteriellen Blutes geringer angegeben als die des venösen, von andern grösser, die des arteriellen von 1039,8 bis 1404, die des venösen von 1042,9 bis 1414.

Bei den Vögeln, Pferden und zuweilen auch bei den Schafen und Kälbern hat es gleiche Electricität, nach Bellingeri. Bei andern Thieren ist das arterielle Blut positiv, das venöse negativ, niemals aber umgekehrt; so dass man wohl annehmen möchte, dass dieses Verhältniss die Regel sey, welche nur die Unvollständigkeit der Versuche nicht immer zu bestätigen erlaubt. Nach Krimer fault das arterielle Blut leichter, nach Thackrak schwerer als das venöse. Nach Davy, Berthold und Blundel gerinnt das arterielle Blut leichter, nach Thackrak schwieriger als das venöse. Das arterielle Blut giebt, nach Autenrieth, Meyer, de Blainville und Denis, einen voluminösen

und dichteren Blutkuchen, und weniger Serum als das venöse Blut, nach Hamberger und Krimer soll es umgekehrt seyn.

Nach Autenrieth, Dumas und Prevost ist im arteriellen Blut das Verhältniss der fixen Materien stets grösser, und das des Wassers geringer, als im venösen Blut. Nach Denis soll das Verhältniss in beiden wesentlich gleich seyn, nach Letellier aber veränderlich. Bei zwei Analysen, die ich mit arteriellem und venösem Pferdeblute anstellte, erhielt ich den von Dumas und Prevost analoge Resultate:.

		fixe Mat.	Wasser
I.	Arteriell. Blut	216,17	783,83
	Venös. Blut	204,32	795,68
II.	Arteriell. Blut	214,50	785,50
	Venös. Blut	195,45	804,55.

Nach John Davy verhält sich die Dichtigkeit des arteriellen Serums zu dem des venösen wie 1025 : 1026, womit auch Burdach und Lassaigne übereinstimmen, nach Prevost und Dumas ist die Zusammensetzung bald identisch, bald verschieden, und damit auch ihre Dichtigkeit, so dass sich darüber nichts bestimmen lässt. Dieses Resultat stimmt auch mit meinen Erfahrungen überein. Ich fand einmal in 1000:

Arteriellen Blut:	Wasser	894,55
	fixe Materie	105,45
Venenblut:	Wasser	890,68
	fixe Materie	109,32

Ein andermal in 1000:

Arterienblut:	Wasser	899,47
	fixe Materie	100,53
Venenblut:	Wasser	905,01
	fixe Materie	94,99

Das arterielle Blut enthält mehr Faserstoff als das venöse, nach Mayer, Dumas u. Prevost, Berthold, Müller, Denis und Letellier. Ich erhielt bei Versuchen mit Pferdeblut in 1000 Th. von venösem Blut 5,120, von arteriellem Blut 10,69 trocknen Faserstoff, und bei einem zweiten Versuch von 1000 venösem Blut 4,59, und von 1000 arteriellem Blut 5,20 trocknen Faserstoff.

Der Faserstoff des Venenblutes enthält nach Chevreul weniger Wasser, und hält es stärker zurück als der des Arterienblutes. Wirklich geben 100 des erstern durch Austrocknen an der Luft 25,70, und unter der Luftpumpe 21,05 Rückstand, während 100 Faserstoff des Arterienbluts im ersten Fall 21,10, und im zweiten 19,55 Rückstand liefern. Emmert und Mayer geben überdies an, dass der Faserstoff des venösen Blutes weicher, zertheilter und inniger mit dem Farbstoff im Blutkuchen verbunden ist, als beim Arterienblut.

Die Summe des Eiweisses, der extractiven, salzigen und fetten Materien scheint, nach Prevost, Dumas und nach Denis, in beiden Blutarten fast gleich zu seyn. Ich fand in Pferdeblut in 1000 Theilen:

I.	im Arterienblut	93,49	Eiweiss, salzige, extractive und fette Materien.
	— Venenblut	97,56	
II.	— Arterienblut	88,90	
	— Venenblut	84,46	

Das Arterienblut ist, nach Prevost, Dumas und nach Denis, reicher an Kügelchen als das venöse Blut. Die Untersuchung von Pferdeblut hat mir dasselbe Resultat gegeben. Es enthält:

	Arterielles Blut		Venöses Blut	
	der Aorta	der Carotis	der *Vena cav.*	der Jugularis
Wasser . .	783,83	785,5	795,679	804,55
Kügelchen .	122,68	125,6	106,759	111,00
Eiweiss, salzige, extractive und fette Materien	93,49	88,9	97,562	84,45
	1000.	1000.	1000.	1000.

Nach Letellier ist das Arterienblut bald reicher, bald ärmer an Kügelchen. Nach Magnus enthält das Arterienblut in Verhältniss zu seiner freien Kohlensäure mehr Sauerstoff als das Venenblut. Die Analysen des Eiweissstoffs, des Färbstoffs und des Faserstoffs der Arterien und des Venenbluts, nach Michaelis, so wie die Analysen des Arterien- und Venenbluts nach Marcet, können wir als bekannt voraussetzen.

Aus dem Vorstehenden lässt sich wesentlich schliessen:

1) dass das Arterienblut heller roth ist, und einen stärkeren Geruch besitzt als das Venenblut;

2) dass es mehr zur Gerinnung geneigt scheint, eine Anzeige einer grösseren Menge Blutkügelchen;

3) dass es einen voluminösern und festern Blutkuchen, daher weniger Serum giebt, und auch damit einen grössern Gehalt an Kügelchen anzeigt;

4) dass es verhältnissmässig weniger Wasser und mehr feste Materie enthält, und also eine grössere Dichtigkeit besitzt;

5) dass es mehr Kügelchen,

6) mehr Faserstoff,

7) eine gleiche Menge Eiweissstoff, extractiver, salziger und fetter Materien besitzt, als das Venenblut;

8) dass es in Verhältniss zu seiner Kohlensäure mehr Sauerstoff, und

9) dass es weniger verbundenen Kohlenstoff und mehr verbundenen Sauersoff als dieses enthält.

Diese beiden letzten Folgerungen sind von sehr grosser Wichtigkeit und in völliger Uebereinstimmung mit den gegenwärtig am meisten angenommenen Ideen über die Respirationserscheinungen.

Vom Blut der Capillargefässe.

Nach Pallas enthält das Blut der Capillargefässe weniger Wasser und mehr fixe oder genauer mehr coagulable Materien, als das Blut der Venen und Arterien. Denis aber hat später gezeigt, dass es, nach unsern jetzigen Untersuchungsweisen, vom Blute der Venen und Arterien sich nicht unterscheidet.

Es lässt sich nach Allem annehmen, dass das Blut der Capillargefässe ein wahrer Uebergangszustand des arteriellen zum venösen Blute, von einem wie dem andern merklich abweicht, dass diese Unterschiede aber eben so sehr auf die Natur ihrer Bestandtheile, als auf deren Zahl und Verhältniss beruhen. Um diese Unterschiede zu bestimmen, müssen wir aber diejenigen erst besser kennen, die das Arterienblut in Vergleich mit dem Venenblut darbietet, weil sie in diesen beiden letzten Blutarten vollständiger und schärfer sind.

Vom Blut der Vena porta.

Dieses Blut ist nur von Prevost und Dumas untersucht. Sie erhielten dasselbe aus der Pfortader eines Hingerichteten. Es enthielt:

Wasser	801,4	oder	
Eiweiss, lösl. Salze .	84,4	Serum	885,8
Kügelchen	114,2	Kügelchen	114,2
	1000.		1000.

Wenn man dies Resultat mit der mittlern Zusammen-

setzung des Bluts der Armvenen, nach diesen beiden Gelehrten vergleicht,

Wasser	789,9	oder	
Eiweiss, lösl. Salze .	80,0	Serum .	870,8
Kügelchen	129,2	Kügelchen	129,2
	1000.		1000.

so wird man geneigt zu vermuthen, dass das Pfortaderblut eine abweichende Zusammensetzung habe, und namentlich weniger Kügelchen und mehr Wasser enthalte; wenn wir uns aber erinnern, dass die mittlere Zusammensetzung des Bluts zwischen ziemlich entfernten Zahlen oscillirt, so wird man richtiger annehmen, dass, um solchen Schluss zu ziehen, das Blut der Armvene desselben Individuums hätte untersucht werden müssen, was im vorstehenden Fall nicht möglich war.

Blut der Placenta.

Das Blut der Placenta enthält nach Denis weniger Wasser, mehr Kügelchen und eben so viel Eiweiss, salzige, fette und extractive Materien als das Venenblut derselben Frau. Es hat den Geruch des Amnioswassers und eine deutlich braunröthliche Farbe.

	Blut der Placenta, gesammelt nach Durchschneidung der Nabelschnur und vor Austreten der Nachgeburt	Venenblut
Wasser	70,15	78,10
Kügelchen . . .	22,62	14,31
Eiweiss	5,00	5,00
salzige, extractive und fette Materien . . .	2,23	2,59
	100.	100.

Es lässt sich hiernach die Ursache davon einsehen, dass das Blut des Fötus, welches kein anders ist, als das von der Nabelschnur der Mutter gelieferte, eine geringere Menge

Wasser und eine grössere Menge Kügelchen enthält, als das Blut älterer Kinder und selbst Erwachsener, obgleich die Lungen, in welchen bei dem Kinde und Erwachsenen die Kügelchen entstehen oder sich ausbilden, bei dem Fötus noch nicht thätig sind. Man bewundere die Vorsicht der Natur, welche der Placenta das Vermögen gab, das Verhältniss der Kügelchen in dem Blute zu vermehren, was sie aufnimmt, damit der Fötus in seiner Nachbarschaft ein Organ finde, welches die Lungen, die wegen der Abwesenheit der Luft während seines intrauterinen Lebens ruhen, zu ersetzen im Stande ist.

Dieses Vermögen der Placenta, auf eine noch unbekannte Weise, die verhältnissmässige Vermehrung der zur Ernährung des Fötus bestimmten Blutkügelchen zu bewirken, ist ein Beweis der grossen Wichtigkeit der Rolle, die ihnen aufbewahrt ist, weil die ausserordentliche Sorgfalt der Natur dafür zu wachen, dass sie dem Fötus nicht mangeln können, anzuzeigen scheint, dass sie für jeden Augenblick des Lebens unerlässlich sind.

Vierter Theil.

Untersuchung des venösen Bluts in verschiedenen pathologischen Zuständen.

Zwischen dem Venenblute im normalen und pathologischen Zustande haben die Aerzte stets mehr oder weniger bedeutende Unterschiede angezeigt.

Die lebhaft rothe Farbe im normalen Zustande ist noch lebhafter roth bei entzündlichen Fiebern, dunkelroth, schwärzlich bei der epidemischen Cholera, Scorbut und typhusartigen Fiebern.

Das normale Blut schmeckt süsslich salzig. Bei zwei syphilitischen Frauen schmeckte es nach Bauer blos salzig,

bei Rhachitischen säuerlich, bei Cholerakranken schien es mir fade zu schmecken, nicht salzig.

Der fade etwas widrige Geruch des normalen Bluts ist ganz anders beim Scorbut, Ausschlag und bei Faulfiebern.

Die Dichtigkeit, die Haller im Mittel zu 1,0527, und Denis zu 1,059 festsetzt, ist bei entzündlichen und sthenischen Krankheiten, bei der Cholera und gewissen Hydropsien grösser, aber bei Scorbut, Faulfiebern, Diabetes, Scrofeln, Chlorose, häufigen Hämorrhagien, Typhus und bösartigen Exanthemen geringer.

Das normale Blut theilt sich einige Minuten nach seinem Austritt aus der Vene in Serum und Blutkuchen; das krankhafte Blut coagulirt schneller bei entzündlichen Krankheiten, langsamer bei bösartigen Fiebern, Scorbut und andern Cachexien, so wie bei gewissen Asphyxien. In andern Fällen bleibt es flüssig, oder setzt eine dunkelbraune oder schmutzig grüne körnige Masse ab, die mehr dem Fette als dem Blute ähnlich sieht. Volum und Consistenz des Kuchens, Volum, Farbe und Durchsichtigkeit des Serums weichen in verschiedenen Krankheiten sehr ab. Oft findet man im krankhaften Zustande den Blutkuchen mit einer Speckhaut bedeckt, namentlich bei Plethora, Inflammationen der serösen Häute, bei intermittirenden Fiebern, beim gelben Fieber, beim Anfang von Hämorrhagien und bei starken Hydropsien.

Endlich findet man bisweilen, statt des Bluts, in den Gefässen nur eine mehr oder weniger consistente körnige, schmutzig graue Materie. Diese Unterschiede rühren ohne Zweifel von einer Veränderung in den Verhältnissen und der Natur der Bestandtheile her. So zeigt die Vermehrung der Dichtigkeit die proportionale Vermehrung eines oder mehrer der fixen Bestandtheile an, die Verminderung der Dichtigkeit eine Vermehrung der wässrigen Flüssigkeit. Ein consistenter

und dabei voluminöser Blutkuchen deutet auf Abnahme des Serums und Zunahme der Kügelchen. Eine Veränderung der Farbe deutet auf einige Zersetzung des Hämatosins; die Bildung der Speckhaut deutet darauf hin, dass das Hämatosin zugenommen hat oder das Eiweiss modificirt wurde, oder dass eine von selbst gerinnbare Materie sich gebildet habe, je nach der Vorstellung über die Natur dieser Speckhaut.

Aber die Natur, die Veränderungen, welche das Blut in abnormen Verhältnissen erleidet, muss noch bestimmt werden. Es ist zu untersuchen, ob es alle Bestandtheile noch enthält, wie im normalen Zustande, ob sich keine neue darunter finden, und die Veränderungen der Verhältnisse wie der Eigenschaften, welche alle oder theilweise die Bestandtheile erlitten haben, müssen erforscht werden.

Blut von Kindern, die an Verhärtung des Zellgewebes litten.

Das Blut wurde erhalten durch Einschnitte in die Haut von an dieser Krankheit gestorbenen Kindern. Es besteht nach Chevreul aus Wasser, Hämatosin und einer faserstoffartigen wenig zähen Materie. Das Serum erschien nach der Trennung vom Blutkuchen fast farblos, und gerann nach wenigen Augenblicken zu einer Gallerte.

Menstrualblut.

Es scheint aus einem Gemenge von arteriellem Blut und Mucositäten zu bestehen, in nach den Umständen des Individuums veränderlichen Verhältnissen. Das einer Frau von 27 Jahren enthielt, nach Denis:

Wasser	825,0
Kügelchen	64,4
Eiweiss	48,3
extractive Materie . .	1,1
fette — . . .	3,9
salzige — . . .	12,0
Mucus	45,3
	1000.

Es ist gewöhnlich dunkelroth, von eigenthümlichem Geruch, und zeigt, statt des Kuchens, sich mehr körnigt.

Blut von Blutharnen.

Das auffallendste Resultat, welches das Blut hierbei erleidet, ist die bisweilen vollständige Zerstörung des Farbstoffs, auch verhält es sich gegen Reagentien ganz anders wie das normale Blut. Das normale Blut wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure schwärzlichroth, das abnorme durch Schwefelsäure schwärzlichbraun, durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure aber weiss, das normale durch Alkohol roth, das abnorme weiss koagulirt.

Blut bei inflammatorischen Krankheiten und bei Plethora.

Die Summe der festen Bestandtheile des Serums (Eiweiss, extractive, salzige und fette Materien) wird dabei nicht merklich verändert; das Verhältniss der Kügelchen wird aber vermehrt, oder was dasselbe ist, das des Wassers vermindert. Dieses ergiebt sich aus den Versuchen von Denis wie aus den meinigen.

Ich hatte nachher Gelegenheit, das Blut zweier jungen Leute von 23 und 18 Jahren zu untersuchen, die beim Beginn eines Scharlachs zur Ader gelassen wurden, und fand darin:

	im ersten	im zweiten
Wasser . . .	776,55	770,41
Kügelchen . . .	144,55	146,80
Eiweiss, extractive, salzige und fette Materien	78,90	82,70
	1000.	1000.

Blut Scorbutischer.

Nach Fourcroy enthielt Blut aus dem Zahnfleisch Scorbutischer kein Fibrin, wurde beim Erkalten schwarz, blieb flüssig, und statt eines Kuchens bildeten sich darin nur einige gallertartige Flocken. Nach Deyeux und Parmentier besass das Blut dreier Scorbutischen, von 29, 30 und 47 Jahren, einen ganz andern Geruch als gesundes; es enthielt ein durch Hitze schwer gerinnbares Serum, und der Kuchen fast eben so viel Fibrin als im normalen Zustande. Es scheint hiernach zwar, dass zwischen dem scorbutischen und dem normalen Blute kein merklicher Unterschied statt finde, indessen die Zeit, wo die Untersuchungen gemacht wurden (1793), lässt erwarten, dass bei einer neuen Untersuchung wesentliche Unterschiede sich zeigen werden, da schon die physischen Eigenschaften sehr verschieden sind; der Zustand der Schwäche und Weichheit der Scorbutischen scheint darauf hinzudeuten, dass ihr Blut sehr arm seyn muss an Kügelchen.

Blut Diabetischer.

Nach Rollo sollte das Blut Diabetischer eine gewisse Menge Zucker enthalten, Nicolas und Guedeville, Vauquelin, Segalas, Wollaston, Henry und Soubeiran haben dieses aber nicht bestätigt. Nach den letztern findet sich darin eine etwas geringere Menge Kügelchen als im Blute gesunder. Henry und Soubeiran fanden nämlich darin:

Faserstoff	2,43	Kügelchen 122,80	
Farbstoff	120,37		
Eiweiss	55,48		
freies Natron milchs. — salzs. — salzs. Kali phosphors. Natron schwefels. Kali kohlens. Natron	5,57		
Wasser . . .	816,15		
	1000.		

Ich erinnere noch hierbei, dass ich im Jahre 1834 Gelegenheit hatte, das Blut eines 33jährigen Mannes zu untersuchen, der an einer Degeneration der Nieren litt. Ich fand darin:

Wasser	848,35
Eiweiss	58,47
fette, salzige und extract. Materie . .	8,00
Kügelchen	85,18
	1000.

Der pathologische Zustand der Nieren scheint also stets eine Veränderung in den Verhältnissen der Bestandtheile des Bluts, und namentlich eine Verringerung in dem der Kügelchen hervorzubringen. Leider habe ich damals dieses Blut nicht auf Harnstoff untersucht.

Blut der Gelbsüchtigen.

Einige Chemiker nehmen an, dass das Blut der Gelbsüchtigen stets Galle enthalte, Orfila, Clarion; andere, dass dieses nicht der Fall sey, und seine Farbe durch einen eigenthümlichen Farbstoff bedingt sey, Thenard, Las-

saigne; wieder andere, dass dieses Blut zwar keine Galle, aber doch deren Farbstoff enthalte, Chevreul, Colard de Martigny, Fr. Boudet, Le Canu.

Wenn aber auch diese letzte Ansicht das meiste für sich haben dürfte, und die Gegenwart der Farbestoffe, der Galle, des Cholesterins, einer Seife, der Oelsäure und Margarinsäure, die gleichfalls in der Galle existiren, in dem Blute der Gelbsüchtigen erwiesen ist, so ist doch die Schwierigkeit, welche die Auffindung der andern noch so unvollkommen charakterisirten Principe der Galle darbietet, mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, dass man die Frage noch nicht als gelöst betrachten kann.

Endlich ist die Gegenwart der färbenden Stoffe der Galle im Blute der Gelbsüchtigen nicht der auffallendste Unterschied, welchen die Analyse ergiebt, bei der Untersuchung des Bluts zweier Gelbsüchtigen fand ich eine merklich geringere Menge Kügelchen. Das Blut bestand aus

	I.	II.
Wasser . . .	828,66	830
Eiweiss . . .	76,82	65
Salzen, fetten und extract. Materien	14,90	8
Kügelchen . . .	79,62	97
	1000.	1000.

Im gesunden Blut finden sich nach meinen Analysen in 1000 Theilen als Mittel 132,49, und als Minimum 115,85 Blutkügelchen.

Blut biliöser Pneumonien.

Dr. Martin Solon hat darin kürzlich die Existenz der Farbstoffe der Galle nachgewiesen.

Cholerablut.

Die Gegenwart einer freien Säure, analog oder iden-

tisch mit Essigsäure, die Hermann in Moskau im gesunden Blute annahm, sollte nach ihm im Cholerablute fehlen, und in die Ausleerungen übergehen. Diese Ansicht in direktem Gegensatz mit der allgemein angenommnen alkalischen Reaction des Blutes, wurde in Frankreich, wie in England und Teutschland widerlegt, und man fand, dass die alkalische Beschaffenheit des normalen Blutes auch dem Cholerablut verbleibt.

Das Cholerablut unterscheidet sich von dem normalen:

Durch eine geringere Menge Wasser, oder was dasselbe, durch eine grössere Menge fixer Materien, O'Shaugnessy, Rowel, Wittstock, Lassaigne, Thomson, Le-Canu;

Durch eine geringere Menge Faserstoff, Lassaigne, Thomson;

Durch eine geringere Menge Alkali, O'Shaugnessy, Rayer, Young, Rowel, Wittstock, Lassaigne, Le-Canu.

Die grosse Plasticität, das geleeartige Ansehn, die unvollständige Scheidung in Serum und Cruor des Choleraluts sind eine natürliche Folge dieser Resultate.

Aus meinen Untersuchungen über das Cholerablut ergiebt sich, dass das Verhältniss der festen Materien des Cholerablutes oft mehr als das doppelte beträgt als im gesunden Blute. Während das letzte in 1000 Theilen im Mittel 210,7 und im Maximum 221,4 fester Bestandtheile enthält, fand ich in 1000 Cholerablut als Minimum 239,5, und als Maximum 520 fester Bestandtheile.

Die Ausleerungen der Cholerakranken sind sehr alkalisch; sie enthalten Eiweiss und denen des Bluts analoge extractive Materien (O'Shaugnessy, Le-Canu), so dass es naturgemässer scheint, die Verdickung des Bluts von einer Entfernung seines Serums als von der Bildung einer grösseren Menge Kügelchen abzuleiten.

Sollte die Verdickung des Blutes in gewissen Hydropsien bei häufigen Schweissen, Harn- und Speichelabsonderungen nicht vielleicht von ähnlichen Ursachen abhängen als die sind, welche die merkwürdige Vermehrung der Consistenz des Choleräblutes bewirken, und hängt diese Entfernung des Serums nicht mit den Erscheinungen der Endosmose, nach Dutrochet, zusammen?

Blut beim gelben Fieber.

Das Blut beim gelben Fieber ist, nach Stevens, sehr dick, dunkelschwarz, und enthält wenig Salze. Es scheint ähnliche Modifikationen wie bei der Cholera zu erleiden.

Blut beim Typhus.

Die Kleinheit und die ganze Consistenz des Blutkuchens beim Blute Typhuskranker, deutet auf eine verhältnissmässige Verminderung der Kügelchen; dieses wird durch die Analyse völlig bestätigt.

Durch die Güte des Herrn Professors Bouillaud hatte ich Gelegenheit, das Blut zweier Typhuskranker von 23 (I) und von 26 Jahren (II) zu untersuchen. Ich fand darin:

	I	II
Wasser	805,2	795,88
Kügelchen . . .	115,0	105,00
Eiweiss, extract., salzige u. fette Materien . .	79,8	99,12
	1000.	1000.

Im ersten Fall war das Verhältniss der Kügelchen weit unter dem Mittel, und im zweiten weit unter dem Minimum des im gesunden Blute.

Nach Dr. Bonnet in Lyon soll das Blut bei fauligen und typhusartigen Fiebern Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthalten. Da nach Vauquelin dieses Salz auch im gefaulten Blute sich findet, so scheint es, dass in jenen Krank-

heiten das Blut schon im Circulationsapparate eine beginnende Fäulniss erleidet, und seine eigenthümliche Farbe, so wie die bekannte Schnelligkeit, mit welcher es fault, dürften die Ansicht des Dr. Bonnet bestätigen.

Blut bei Herzkrankheiten.

Im Jahr 1833 untersuchte ich auf den Wunsch des *Dr.* Gendrin, damals Chef des Hospitals Cochin, das Blut dreier Männer und fünf Frauen, die an Herzkrankheiten litten (*Angio-cardites* und *Ando-cardites*). 1000 Theile des Blutes der Männer gaben:

	Wasser	Eiweiss, fette salz. u. extract. Materien	Kügelchen
1 . .	821,02	77,59	101,39
2 . .	880,48	77,62	41,90
3 . .	807,27	96,35	96,38
Max. .	880,48	96,35	101,39
Min. .	807,27	72,59	41,90
Med. .	836,26	83,85	79,89

1000 Theile des Bluts der Frauen enthielten:

	Wasser	Eiweiss, salz., fette u. extract. Materien	Kügelchen
1 . .	873,45	86,10	40,45
2 . .	868,62	79,89	51,49
3 . .	866,61	89,69	43,70
4 . .	877,51	77,00	45,49
5 . .	845,41	85,80	69,06
Max. .	877,51	89,69	69,60
Min. .	845,14	77,00	40,45
Med. .	866,27	83,69	50,04

Das normale Blut enthält nach meinen Versuchen in 1000:

Wasser	beim Mann	bei der Frau
Max.	805,263	853,135
Min.	778,625	790,394
Med.	789,320	804,371

Eiweiss, salz., fette u. extr. Materie	beim Mann	bei d. Frau
Max.	88,250	85,249
Min.	67,660	68,472
Med.	78,189	79,566
Kügelchen		
Max.	148,450	129,999
Min.	115,550	68,349
Med.	132,491	115,963

Bei diesen pathologischen Zuständen des Herzens zeigt sich also eine bedeutende Verminderung der Blutkügelchen, eine Vermehrung des Wassers und keine wirkliche Veränderung des Gehalts an Eiweiss, salzigen, extractiven und fetten Materien. Dabei ist der Unterschied des Bluts kranker und gesunder Frauen grösser als der des Bluts kranker und gesunder Männer.

Blut bei Chlorosis.

Seit der Entdeckung des Eisengehaltes im Blute, die fast gleichzeitig von Lemery und Menghini geschah, schrieb man lange Zeit die rothe Farbe des Blutes diesem Metall zu und die Aerzte schlossen natürlich, dass die wenige Farbe bei der Bleichsucht von einer Verminderung dieses Metalls herrühre. Diese Ansicht wird durch die Entdeckung eines eigenthümlichen Blutfarbstoffs, zu dessen Existenz das Eisen als Bestandtheil aber unerlässlich ist, nicht geändert. Da, so weit ich weiss, über das Blut der Bleichsüchtigen noch keine Analysen angestellt sind, so benutzte ich gern die Gelegenheit, welche Herr *Dr.* Joly mir darbot, das Blut zweier Bleichsüchtigen zu untersuchen. Dieses enthielt:

Wasser	862,40	861,97
Kügelchen	55,15	51,29
Eiweiss, fette, salz. u. extr. Materien .	82,45	86,74
	1000.	1000.

Es fand sich darin also eine weit geringere Menge von Kügelchen, als im Mittel das Blut gesunder Frauen enthält, und folglich auch eine geringere Menge Eisen. Gewiss erleidet das Blut aber noch andere Modifikationen, weil in vielen andern ganz verschiedenen Krankheiten das Blut ähnliche Verluste erleidet, und diese Modificationen sind noch aufzusuchen.

Milchigtes Blut.

Unter gewissen noch wenig bekannten pathologischen Umständen, mitunter bei Diabetes, Wassersucht, Asphxie in Folge übermässigen Genusses geistiger Getränke, zeigt das Blut ein emulsionsähnliches Ansehn, wie Milch. Diese Lactescenz hatte man lange Zeit einer Beimischung der Bestandtheile der Milch zum Blute zugeschrieben; aber die Analyse hat erwiesen, dass das milchigte Blut keinen der Bestandtheile der Milch und namentlich keinen Käsestoff enthält, sondern dass es sein Ansehn suspendirten fettigen Materien verdankt. Hewson, Gregory, Christison, Lassaigne, Zanarelli und Le-Canu stimmen darin überein, nur scheint die fette Materie, die Ursache dieser Lactescenz, nicht immer dieselbe zu seyn. Lassaigne fand sie mit der fetten Materie des Gehirns identisch, Christison und ich fanden sie aus Olein, Margarin und Stearin bestehend, wie die meisten fetten Materien des thierischen Reichs. Das milchigte Blut enthält nach

Zanarelli	
Wasser	905
Eiweiss	76
fette krystallis. unbestimmt. Mat.	4
fette unkrystallis. unbest. Mat.	6
Osmazom milchs. Natron Chlornatrium u. Chlorkalium	5
schwefels. u. phosphors. Alkali kohlens. Natron	4
	1000.

Le-Canu	
Wasser	794
Eiweiss	64
saure Seife Cholesterin (1,08) Olein Margarin Stearin	117
Salze extractive Mat.	25
Hämatosin	Spuren
	1000.

In beiden Fällen waren die rothen Kügelchen verschwunden, und durch die grosse Menge der fetten Materie gewissermaassen ersetzt.

Nur Caventou hatte Gelegenheit ein Blut zu untersuchen, dessen Lactescenz von einer andern Ursache herrührte, von einer besondern Beschaffenheit des Eiweisses, welches durch Chlor und Aetzsublimat nicht gefällt wurde, durch Alkohol und Säuren schwierig coagulirte, durch Salzsäure sich nicht blau färbte, mit kaustischen Alkalien keine homogene durchsichtige Masse bildete, sich nach Coaguliren durch Hitze in Wasser verbreitete, und mithin mehr der weissen Materie des Chylus als dem gewöhnlichen Eiweiss analog war. Auch dieses Blut enthielt keine Spur färbender Materien.

Aus diesen Untersuchungen über das Blut bei krankhaften Zuständen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Welche Ursache der Krankheit auch zum Grunde liegen mag, das Blut scheint im Allgemeinen eine Menge salziger fetter und extractiver Materien einzuschliessen, die der im normalen Zustande gleich ist.

2) Eben so scheint es mit dem Eiweiss zu seyn, bis auf einzelne Ausnahmen.

3) In dem krankhaften Blute findet sich stets eine grössere oder geringere Menge Blutkügelchen, und eine grössere oder geringere Menge Wasser als im gesunden Blut. Bei entzündlichen Krankheiten und Plethora ist das Verhältniss der Blutkügelchen stets grösser und das des Wassers geringer, und bei adynamischen Krankheiten ist gegentheils das Verhältniss der Kügelchen stets geringer und das des Wassers grösser als im normalen Blute.

4) Als Ausnahme erscheint das Verhältniss der Kügelchen grösser und das des Wassers geringer beim Cholerablut

als beim gesunden Blute. Diese anscheinende Anomalie aber lässt sich erklären, wenn man die verhältnissmässige Vermehrung der Kügelchen in entzündlichen Krankheiten ihrer reichlichen Production und in der Cholera der Entziehung des Serums zuschreibt.

5) Bei den pathologischen Zuständen scheint das Blut Bestandtheile zu enthalten, welche das normale nicht oder in weit geringerer Menge enthält, und gegentheils scheint es einzelne nicht zu enthalten, welche das gesunde Blut enthält.

Diese neuen Bestandtheile sind aufzusuchen, das gänzliche oder theilweise Verschwinden solcher, die zerstört sind, oder deren Bildung aufhört, und die Natur der Veränderung derer die bleiben, ist zu erforschen. Die Vermehrung oder Verminderung der Blutkügelchen über die normalen Gränzen bezeichnet im Allgemeinen einen krankhaften Zustand, aber in Modifikationen specieller Natur muss die Ursache oder die Wirkung so bemerkenswerth verschiedener Krankheiten aufgesucht werden.

Ohne Zweifel ist dieses eine schwierige Arbeit, wenn wir aber den Zustand unserer heutigen Kenntnisse über das Blut mit dem zu Rouelle's Zeiten vergleichen, so lässt sich wohl erwarten, dass die noch jetzt ungelösten Probleme dereinst von den Nachfolgern so berühmter Chemiker aufgelöst werden, die bis jetzt mit der thierischen Chemie kaum sich beschäftigten.

Das am meisten Hervortretende und Unzweifelhafte, was die Analyse des normalen und abnormen Bluts bis jetzt ergeben hat, sind die oft so beträchtlichen Unterschiede in den Verhältnissen der Kügelchen und des Wassers, oder vielmehr des Serums, weil die Summe des Eiweisses, der extractiven, salzigen und fetten Materien darin wesentlich dieselbe bleibt.

Diese Unterschiede hängen mit dem Gesundheitszustande zusammen; wo bei sonst gleichen Umständen das Verhältniss der Kügelchen grösser und das des Serums geringer ist, haben die Individuen eine grössere Lebensenergie, so bei den Männern mehr als bei den Frauen; bei Erwachsenen mehr als bei Greisen und Kindern; bei Sanguinischen mehr als bei Lymphatischen desselben Geschlechts; bei den Carnivoren mehr als bei Herbivoren; bei den Vögeln mehr als bei den Säugethieren, bei den Reptilien und bei den Fischen.

Wenn diese Unterschiede von ihren Gränzen weiter sich entfernen, so entsprechen sie einem pathologischen Zustande, inflammatorischen Krankheiten und Ueberreizungen, wenn das Verhältniss der Kügelchen zu gross ist; den adynamischen Krankheiten, Gelbsucht, Bleichsucht, Herzleiden, wenn ihr Verhältniss zu gering ist.

Wenn ihr Verhältniss in den richtigen Gränzen weilt, so giebt das Nervensystem, angemessen gereizt, unsern Organen eine heilsame Kraft. Die Knochen assimiliren den phosphorsauren und kohlensauren Kalk, welchen das Blut natürlich enthält; die Muskeln den Faserstoff; die Synovialdrüse und die serösen Häute einen Theils des Eiweissstoffs und der Salze; das Gehirn- und Rückenmark das phosphorhaltige Fett; die Leber scheidet daraus das Cholesterin, die Seife, die freie Oel- und Margarinsäure und die andern Materien der Galle; die Nieren die Bestandtheile des Harns u. s. w. Endlich befreiet sich das Blut von allen Materien, die es verlieren muss, und bereichert sich mit allen, die es aufnehmen muss aus den Theilen, die es durchläuft.

Ein Mangel oder Ueberfluss der Kügelchen aber führt abnorme Resultate herbei. Die Bestandtheile, welche das Blut absetzen muss, häufen sich darin an oder verändern sich, oder es bilden sich neue Bestandtheile.

Wollte man mir einwerfen, dass ich hier Wirkungür Ursach annehme, dass Vermehrung oder Entziehung der Blutkügelchen eben so wie die andern Veränderungen des Bluts eine und dieselbe Quelle haben können, so erwiedere ich, dass die Ansicht, welche den Blutkügelchen diejenige physiologische Wichtigkeit zuschreibt, die ich denselben beilege, über viele andere den Vorzug hat, in völliger Uebereinstimmung zu seyn mit dem, was wir von der Wirkung dieser Kügelchen auf das Nervensystem, und von der Zusammensetzung des Bluts in verschiedenen normalen und abnormalen Verhältnissen wissen, und uns eine einfache Erklärung zu liefern von dem innigen Zusammenhange des Digestions-, des Circulations- und des Respirationsapparates und des Nervensystems.

Ueber das Vorhandenseyn freier Phosphorsäure und Milchsäure im Menstrualblute.

Im Menstrualblute hat A. Retzius freie Phosphorsäure und freie Milchsäure gefunden; der Faserstoff wird dadurch in diesem Blute in einem Zustande von Auflösung erhalten und verhindert, sich abzusetzen. In der Gebärmutter ist immer eine Neigung zu Congestionen vorhanden, bei einem solchen Zustande entwickelt sich in dem Gebilde des Uterus freie Phosphorsäure und Milchsäure, die in dem zur Ausscheidung sich sammelnden Blute den Faserstoff verändern, so dass sich in dem Blute derselbe nicht mehr absetzt, oder dieses nicht mehr gerinnt. Würde nach Ausleerung des in den Gefässen des Uterus angesammelten sauren Blutes, durch krankhaften Zustand eine fernere Blutabscheidung bewirkt, so ist dieses gerinnbar und nicht mehr sauer. Da der Fa-

serstoff für das Bildungsvermögen des Uterus während der Schwangerschaft so höchst wichtig ist, so entwickelt sich während derselben wahrscheinlich keine Säure in der Gebärmutter, wenigstens fand Retzius bei einer in der letzten Schwangerschaftsperiode apoplektisch gestorbenen Frau das Blut in der Gebärmutter coagulirt.

Retzius macht noch darauf aufmerksam, dass sich im Blute der Diploe freie Säure ausbildet, und eine solche periodische Säurebildung im Blute auch bei verschiedenen Functionen des Organismus, wie z. B. die Bereitung des Magensaftes, Urins bei krankhaften Vorgängen im Pfortadersystem an Gicht und Hämorrhoiden Leidender wahrgenommen wird. (*Zeitschr. f. d. ges. Med. von Diefenbach, Fricke u. Oppenheim IV.* 309.)

Untersuchung der Bestandtheile einer Bauchgeschwulst;

vom

Medicinalrath Dr. *Hasse und Hofrath* Dr. *Brandes.*

I.

Im Februar dieses Jahres starb nach langen Leiden im vier und vierzigsten Jahre eine Frau, die schon vor zwanzig Jahren, seit 1818 die Entstehung einer widernatürlichen Geschwulst tief im Unterleibe, im Becken bemerkt hatte. Die Geschwulst vergrösserte sich unter periodischen Schmerzen, hatte anfangs, wie sie zuerst gefühlt wurde, die Grösse eines Gänseeis, nahm allmälig an Grösse zu, bis sie im Jahre 1823 die Grösse eines Kopfes erreicht hatte. Im Jahre 1827 spürte man zuerst Fluktuationen im Unterleibe, der sich mehr und mehr ausdehnte, und an der Ausbildung einer

Bauchwassersucht nicht zweiflen liess. Von der Zeit an wurde auch der übrige Körper immer mehr in Mitleidenschaft gezogen, und die Frau, welche bis dahin ein erträgliches Leben geführt hatte, war vielen Leiden unterworfen. Besonders erreichten die Schmerzen im Unterleibe in der letzten Zeit periodisch einen hohen Grad; Dyspnoe und Schlaflosigkeit stellten sich ein, der Körper magerte bis zum Skelette ab, wogegen der Bauch immer stärker wurde, und zuletzt über 4 Fuss im Umfange mass, bis endlich der Tod den Leiden ein Ende machte.

Bei der Section, die nebst den umständlichen Erzählungen des Falls in einem medicinischen Journale beschrieben werden wird, fand man im Leibe ohngefähr 35 Civil-Pfund Wasser, von gelblicher trüber Beschaffenheit, in welchem grosse weisslichte Flocken schwammen. Nach der Entfernung des Wassers entdeckte man eine fette Masse, von Consistenz und Farbe der Butter, welche mehre Zoll dick, alle Eingeweide und die Geschwulst bedeckte, und die gesammelt und gewogen 14 Pfund betrug.

Die Geschwulst selbst befand sich im linken Eierstocke und zeigte, nachdem hineingeschnitten worden, eine Menge kurzer blonder Haare, die mit einer eiweissartigen und fetten Masse zusammengeklebt waren, und in der Mitte der Haare eine fleischigt-knorplige Maße, die als das Rudiment eines Fötus angesehen werden musste.

II.

Von den Bestandtheilen, welche bei der Obduction der Gestorbenen aus der Leiche erhalten waren, wurde die Flüssigkeit, das Fett und die häutige Masse einer näheren chemischen Untersuchung unterworfen.

1. *Die Flüssigkeit.*

a) Diese war dicklich, fast von Syrupsconsistenz,

durchscheinend von schmutzig gelblichweisser Farbe und gestand beim Erhitzen zu einer geleeartigen Masse. 10 Unzen dieser Flüssigkeit wurden im Wasserbade verdunstet und hinterliessen eine graulichgelbe durchscheinende hornartige spröde Masse, welche 185 Gran wog.

b) Diese Masse wurde gepülvert und mit Alkohol mehrmals ausgekocht; die heiss abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und es schied sich etwas Fett aus, sie wurde dann durch Verdampfen concentrirt, mit Wasser vermischt und das ausgeschiedene *Fett* auf einem Filter gesammelt, es wog 2½ Gran. Die Flüssigkeit wurde weiter bis auf ohngefähr 1 Drachma Rückstand verdampft und etwas Salpetersäure zugesetzt, beim weitern Verdampfen erhielt man jetzt deutliche Krystalle, die als salpetersaurer Harnstoff sich erwiesen, und 1,2 Gran *Harnstoff* anzeigten.

c) Die mit Alkohol erschöpfte Masse aus *b*. wurde mit Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, digerirt, und darauf die Flüssigkeit abfiltrirt und durch Ammoniak eine Spur von *phosphorsaurem Kalk* daraus abgeschieden.

d) Der Rückstand aus *c*. verhielt sich wie *Eiweissstoff* und löste sich in kaustischer Kalilauge vollständig auf.

e) Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde ebenfalls eingetrocknet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Diese Auskochung hinterliess auf 10 Unzen berechnet 3 Gran eines Rückstandes, der aus Osmazon mit milchsaurem Natron und Chlornatrium bestand.

Die 10 Unzen Flüssigkeit enthielten sonach:

Harnstoff	1,2
Fett	2,5
Eiweiss	178,3
Osmazom, milchs. Natron und Chlornatrium	3,0
	185,0.

2. *Die häutige Masse.*

Diese Masse bestand aus dicht auf einanderliegenden und theilweise wie in einandergefilzten blättrigen Häuten, mit Fett imprägnirt.

a) 100 Gran dieser Masse wurden mit Alkohol von 75% ausgekocht. Durch Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit hinterliess diese 48 Gran eines weichen Fetts, welches an der Luft nach und nach eine saure Reaction annahm, und eine weiche butterartige Consistenz besass. Die Consistenz, das Verhalten an der Luft und die Leichtlöslichkeit in Alkohol erwiesen dieses Fett als *Butterfett.*

b) Die mit Alkohol behandelte Masse aus *a.* wurde jetzt mit Aether behandelt und nach Verdunsten der Auflösung 25 Gran eines Fettes erhalten, welches eine festere Consistenz besass als das vorige, aber nicht so fest war wie Talg und sich wesentlich dem *Margarin* ähnlich verhielt.

c) Der mit Alkohol und Aether erschöpfte Rückstand bestand aus einer häutigen Masse vom Ansehn eines degenerirten Zellgewebes und gab noch Spuren von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk zu erkennen.

Die häutige Masse bestand daher aus:

degenerirtem Zellgewebe . . .	27 Gran
Butterfett	48 —
Margarin	25 —
phosphors. Kalk u. kohlens. Kalk	Spuren
	100.

Das Fett.

Das Fett besass eine schmutziggelbe Farbe und eine schmierige Beschaffenheit. Sein Geruch war durchdringend widrig. Als es in einem Silbertiegel geschmolzen wurde, schied sich eine eiweissartige Masse daraus ab und das Me-

tall war stark geschwärzt, was einen Schwefelgehalt andeutete, dessen Menge jedoch gering seyn musste, da er durch andere Reagentien sich nicht darthun liess. Das geschmolzene Fett wurde durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Eiweiss befreit.

a) Um zu versuchen, ob dieses Fett wirklich Butter enthalte, wurde dasselbe auf einen Gehalt an Buttersäure geprüft. Ohngefähr eine Unze des Fetts wurde mit Kalilauge anhaltend gekocht, die Verseifung erfolgte langsam. Die erhaltene Seife war gelblich schmierig, besass den oben erwähnten widrigen Geruch; sie wurde mit Weinsteinsäure zerlegt und die Flüssigkeit dann aus einer Tubulatretorte destillirt. Das Destillat roch stark nach rancider Butter, war klar und reagirte schwach sauer. Es wurde mit einigen Tropfen kaustischer Kalilösung neutralisirt, und verdunstet, die trockne Masse in Weingeist gelöst und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch eine weisse Trübung entstand, ähnlich wie bei Zerlegung ölsaurer Salze. Eine andere Probe gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd keine Trübung, eben so brachte Chlorbaryum in der Flüssigkeit keine Veränderung hervor. Diese Versuche dürften die Gegenwart von etwas *Buttersäure* erweisen.

b) 100 Gran des Fetts wurden mit Alkohol von 75% ausgekocht, man liess den abgesonderten Alkohol an der Luft verdunsten und erhielt eine schmierige etwas körnige Fettmasse, die nach längerer Zeit an der Luft eine Zunahme ihrer anfangs schwach sauren Reaction wahrnehmen liess, und wesentlich aus *Butyrin* zu bestehen schien. Ihr Gewicht betrug 27 Gran.

c) Der im Alkohol nicht gelöste Rückstand wurde hierauf mit einer Mischung aus Alkohol und Aether behandelt, die Auflösung hinterliess nach Verdunsten 38 Gran einer Substanz, die gelblich und ölig war, schon bei 18° C.

schmolz und als *Elain* mit *Margarin* gemengt bestimmt wurde.

d) Der ungelöste Theil aus *c.* wurde mit Aether behandelt, worin er sich bis auf einen Rückstand von 2,5 Gran einer feinfasrigen Materie auflöste, die Auflösung hinterliess nach Verdunsten 24 Gran einer körnig krystallinischen Masse von weisser Farbe und fettiger Beschaffenheit, die für *Margarin* zu nehmen war.

e) 100 Gran der Fettsubstanz wurden eine geraume Zeit der Wärme des kochenden Wassers ausgesetzt, sie hatten dadurch 8,5 Gran von anhängender Feuchtigkeit verloren.

Die Fettmasse besteht sonach aus:

Butterfett mit Buttersäure . .	27 Gran
Elain und etwas Margarin . .	38 —
Margarin	24 —
fasrige Masse	2,5 —
Feuchtigkeit	8,5 —
Schwefel	Spuren
	100.

Die hier untersuchten Substanzen haben in ihrer Gesammtheit Aehnlichkeit mit der von Rabenhorst beschriebenen Flüssigkeit einer Bauchwassersüchtigen, noch mehr aber mit der von Hansmann untersuchten Substanz aus dem krankhaft vergrösserten Ovarium einer Frau. (*S. diese Zeitschrift* 2. *R. B. XIII.* 152. *u. B. XI.* 173.)

Interessant ist besonders das Vorkommen von Harnstoff, den früher schon Nysten in ähnlichen Fällen gefunden, und auf welchen Marchand *), so wie Guibourt **) kürzlich aufmerksam machten. Harnsäure liess sich darin nicht auffinden.

*) Poggend. Annal. XXXVIII. 356.

**) Journ. de Chem. med. 2 Ser. IV. 46.

Was die fette Substanz betrifft, so glauben wir dieselbe der Hauptmasse nach für Butter betrachten zu können. Die Verhältnisse, worin die einzelnen Stoffe darin vorkommen, können nicht ganz genau seyn, da bekanntlich die genaue Scheidung gerade dieser Fette kaum möglich seyn dürfte.

Chemische Untersuchung des chinesischen und des javanischen Thees;

von

Ch. J. Mulder.

(Auszug. Vergl. Mulder's Archief 1831. St. 5.; Poggend. Annal. XLIII. 161. u. 632.)

I.

Der Thee wird bekanntlich künstlich getrocknet, also einer höheren Wärme ausgesetzt, und der graue und schwarze Thee werden von derselben Pflanze gewonnen; der Unterschied dieser Theearten liegt nur in der Bereitungsweise; obwohl auch Klima und Boden auf die einzelnen Arten des grünen und schwarzen Thees Einfluss haben, so wirkt am meisten dazu doch die Zeit, wenn die Blätter abgepflückt werden. Ich habe nun den *Haysan-Thee* (grünen) und *Congo-Thee* (schwarzen) untersucht und zwar den von China wie von Java.

1. *Flüchtige Bestandtheile.*

a) *Wasser.* Mehre Tage in einer Temp. von 100° C. aufbewahrt, verliert der Thee allen Geruch und der Gesammtverlust an Wasser und ätherischem Oel beträgt:

beim chines. Haysan	4,44 $\frac{0}{0}$
— — Congo	4,48 -
— javanisch. Haysan	4,00 -
— — Congo	3,88 -

b) *Theeöl.* Die beste Methode zur Darstellung des Theeätheröls ist Behandlung des Thees mit Aether. 100 Grm. Thee wurden mit 1 Liter Aether im verschlossenen Kolben lauwarm digerirt, nach 48 Stunden der Aether abgegossen und bei 25° C. auf einem Wasserbade bis zu 3 Unzen Rückstand abdestillirt; dann wurde ein neuer Recipient vorgelegt, eine Unze dest. Wasser in die Retorte gegeben und das Ganze in einer siedenden Kochsalzlösung bis zur Trockne des Rückstandes überdestillirt.

Das Gemenge von Aether und Wasser wurde gut umgeschüttelt, in einen Scheidetrichter gebracht, das Wasser abgezapft, der Aether mit Chlorcalcium geschüttelt, zur Entziehung des aufgenommenen Wassers und dann freiwillig verdunstet, wo das äth. Oel zurückblieb. Auf diese Weise gaben an äth. Oel 100 Th.:

chines. Haysan	0,79	Java-Haysan	0,98
— Congo	0,60	— Congo	0,65

2. *Nichtflüchtige Bestandtheile.*

Es wurde zuerst die Darstellung des Theins nach Oudry versucht. 250 Gran jeder der vier Theesorten wurden mit 4 Kl. Wasser, worin 60 Grm. Kochsalz aufgelöst waren, 48 Stunden lang kalt, (bei 4° bis 12° C.) macerirt. Die dunkelgelbgefärbte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, von dem Auszuge der Alkohol abdestillirt, der Extractrückstand mit gebrannter Magnesia behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, bis zur Syrupsconsistenz verdampft und hingestellt; nach einigen Tagen zeigten sich darin viel kleine Krystalle von Thein. Das Extract, welches nach wiederholter Eindampfung keine Krystalle mehr giebt, hat Oudry nicht weiter untersucht, es liefert aber mit Aether behandelt, noch eine neue bedeutende Quantität Thein, während die Magnesia durch Ausziehung

mit Aether und Alkohol nichts mehr davon liefert. Auf diese Weise wurden an Thein erhalten aus 100 Th.:

chines. Haysan	0,43	javanisch. Haysan	0,60
— Congo	0,46	— Congo	0,65

25 Grm. trockner Thee wurden mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Aetzkalilösung extrahirt. Es wurden nun erhalten:

	Chines.		Javanisch.	
	Haysan	Congo	Haysan	Congo
A. ätherisches Extract	5,45	4,22	5,16	4,97
B. alkoholisches Extract	5,70	5,97	6,08	5,86
C. wässriges Extract	2,93	2,11	3,21	3,04
D. saures Extract	5,90	4,78	5,09	4,56
E. Entziehung durch Kali	0,75	0,70	0,91	0,32
F. Pflanzenskelet	4,27	7,08	4,55	6,75.

A. Das *ätherische Extract.* Durch Auskochen mit Wasser wurde demselben Thein und Gerbestoff entzogen und der Rückstand durch Behandeln mit Alkohol in Wachs, Chlorophyll und Harz zerlegt.

B. Das *alkoholische Extract* wurde mit Wasser ausgekocht, wobei es Apothem und Spuren von Wachs zurückliess. Die Auflösung hinterliess nach Verdunsten einen Rückstand, der aus Extractivstoff und Gerbestoff bestand, wovon der letzte durch Aether ausgezogen wurde.

C. Das *wässrigte Extract* wurde durch Auskochen mit Alkohol in Gummi und Extractivstoff zerlegt.

D. Das *salzsaure Extract* bestand aus künstlichem Gerbestoff.

E. Das *kalische Extract* enthielt Eiweissstoff. Beide letztern Stoffe wurden durch den Verlust der Blätter bestimmt.

Die im Thee enthaltenen *feuerbeständigen Salze* wurden ihrer Menge nach durch Einäschern bestimmt. Die Farbe der Asche ist beim chinesischen und javanischen Thee sehr

verschieden; der chinesische giebt eine viel röthere Asche, der javanische eine hellrothe. *Der Unterschied in der Farbe dieser Aschen ist so gross, dass man dadurch allein die beiden Sorten unterscheiden könnte;* die Asche der beiden Congosorten bestand aus:

	Chines. Congo.	Javan. Congo.
Kali, schwefels. u. phosphors. Kali u. Chlorkalium	2,84	3,40
Eisenoxyd, kohlens., schwefels., phosphors. Kalk, kohlens. Talkerde .	1,72	1,64
übermangans. Kali . . .	Spur	0
Kieselerde	0,68	0,32

Nach den Resultaten der Analyse ergab sich die Zusammensetzung der vier Theesorten als folgende:

	Chines.		Javan.	
	Haysan	Congo	Haysan	Congo
ätherisches Oel	0,79	0,60	0,98	0,65
Chlorophyll . . .	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs	0,28	0,00	0,32	0,00
Harz	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbestoff	17,80	12,88	17,56	14,80
Thein	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff	22,80	19,88	21,68	18,64
Apothem	Spuren	1,48	Spuren	1,64
durch Salzs. ausgezogenes Extract	23,60	19,12	20,36	18,24
Eiweissstoff	3,00	2,80	3,64	1,28
Faser	17,08	28,32	18,20	27,00
Salze, unter den erwähnten Bestandtheilen begriffen	5,56	5,24	4,76	5,36.

II.

Ueber die einzelnen Bestandtheile.

1) *Flüchtiges Oel.* In zu grosser Menge genossen, zeigt der Thee giftige Eigenschaften, nervenschwache Personen bekommen davon Zittern und die in der Nähe des Thees schlafende Mannschaft auf Schiffen erkrankt nicht selten be-

deutend. Diese Eigenschaften und der Geruch des Thees rühren von dem ätherischen Oel her. Heisses Wasser zieht dieses Oel aus und je mehr davon im Thee enthalten ist, um so mehr Wasser kann zum Aufguss genommen werden. Nicht zu übersehen ist, dass, nach glaubwürdigen Nachrichten, die Chinesen den Thee während des Trocknens mit Blättern und Blumen anderer Pflanzen vorzüglich mit den Tincturen derselben vermengen, um ihn wohlriechender zu machen. Sie nehmem dazu *Camellia japonica, Polygala theezans, Chloranthus inconspicuus, Olea fragrans, Illicium anisatum.* Mit dem weingeistigen oder wässrigen Auszuge solcher Blätter und Blumen werden die bessern Theesorten befeuchtet. Beim Trocknen verfliegt der Weingeist und das Wasser, und das ätherische Oel bleibt im Thee zurück. Sonach kann der Thee, ausser seinem eigenen Oel, noch andere Aetheröle enthalten; bei der Bereitung des Thees geht übrigens ein grosser Theil des Oels verloren, und die trocknen Blätter sind daher auch weniger gefährlich als die frischen, von denen man selbst in China nicht selten nachtheilige Folgen gesehen hat.

Das Theeöl ist citrongelb, erstarrt leicht, enthält also viel Stearopten, riecht und schmeckt intensiv nach Thee und ist so betäubend, dass es ohne Zweifel auf Menschen und Thiere als Gift wirken würde. Merkwürdig ist, dass dieses Oel in Verbindung mit Gerbestoff diuretisch und diaphoretisch wirkt, dem Salbey ähnlich. Unter verschiedenen Umständen wirken die Aufgüsse beider auf die Nieren und auf die Haut und das Pulver beider vermindert die Secretionen der Haut.

Thein. Im Thein liegt nicht, wie Oudry glaubte, das Wirksame des Thees. Die bekannten Eigenschaften des Thees lassen sich aus seinen vier Hauptbestandtheilen: dem flüchtigen Oel, Gerbstoff, Gummi und Extractivstoff herlei-

ten; das Thein mag daran Antheil haben, es ist aber nicht der den Thee charakterisirende Bestandtheil.

Die Darstellung des Theins nach Oudry erfordert eine grosse Menge Flüssigkeit, und ist wegen der Ausziehung des Theins aus dem Extracte durch Alkohol und Aether kostspielig. Das Extract enthält auch durch Alkohol aufgelöstes Kochsalz und giebt bei langsamen Abdampfen eine braune Masse von salzartig körniger Consistenz, woraus verhältnissmässig nur wenig Thein gezogen werden kann. Ist das Extract durch Aether ausgezogen, so verliert es die Eigenschaft, schnell zu erhärten; dampft man es aber nicht genugsam ab, so krystallisirt das Thein nicht; die dickflüssige Masse steht dann mehre Tage ohne Spur von Krystallen zu zeigen, krystallisirt darauf aber plötzlich in wenig Stunden. Der Zeitpunkt der Krystallbildung ist also bei diesem Extract schwer zu finden. Da nun eine zweite Abdampfung nur kleine, schwer zu sammelnde Krystalle liefert, und das Thein in Aether löslich ist, so kann man, statt des Oudryschen Verfahrens, das Extract, ohne die Krystallbildung abzuwarten, mit Aether ausziehen, und aus dieser Lösung das Thein herauskrystallisiren.

Der beste Weg zur Darstellung des Theins ist folgender: Man lässt ein Dekokt von Thee mit Kalk oder Magnesia aufkochen, filtriren, zur Trockne verdampfen und das Extract mit Aether ausziehen, den Aether-Auszug abdestilliren und aus dem Rückstande das Thein durch Krystallisation abscheiden. Aus dem Grus von Thee lässt sich auf diese Weise eine ziemliche Menge Thein gewinnen. Das Thein ist im Thee mit Gerbsäure verbunden. Durch Kalk oder Magnesia wird aus dem Dekokte saurer gerbsaurer Kalk oder Magnesia gefällt, und das Thein löst sich in dem Wasser auf, mit etwas Extractivstoff und Gummi, durch Abdampfen dieser Auflösung und Behandeln des Extractes mit Aether löst sich

das Thein auf; welches man auf diese Weise nicht zu reinigen braucht und auf einmal schneeweiss erhält *).

Das Thein krystallisirt unter verschiedenen Umständen in abweichenden Formen; aus Aether und Alkohol in feinen flockigt zusammengehäuften oder einzelnen feinen Nadeln; aus dem Extracte des Thees in kurzen harten sechs. zugespitzten glänzenden Säulen; aus Wasser in langen sechs. Prismen.

1 Thein, bei 120° C. getrocknet, löst sich bei 12,5° C. in 98 Wasser, in 97 abs. Alkohol, in 194 Aether; krystallisirtes Thein in 93 Wasser, 158 Alkohol und 298 Aether. Auf Platinblech über einer Weingeistflamme erhitzt, verbrennt es mit Flamme ohne Kohle zu hinterlassen. Zwischen zwei Uhrgläsern langsam erhitzt sublimirt es als weisser Dampf, der an das obere kalte Glas in Form kleiner Nadeln sich anlegt. Es schmilzt bei 177°,8 C. und sublimirt bei 184°,7 C. Es schmeckt mässig bitter, ist geruchlos und luftbeständig, und reagirt nicht alkalisch.

Durch trocknes Chlor wird es nicht verändert; durch Schwefelsäure wird es geschwärzt und zersetzt; in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird es aufgelöst, ohne, wie es scheint, zersetzt zu werden. Durch die andern verdünnten unorganischen Säuren, so wie durch Oxalsäure, Weinsteinsäure, und viele Metallsalze wird die Auflösung des Theins nicht verändert.

Galläpfelaufguss bringt in den wässrigen verdünnten Auflösungen des Theins einen reichlichen weissen Niederschlag hervor, der in Alkohol leichtlöslich ist, eben so bringen reiner Gerbestoff und ein concentrirter Theeaufguss in der Thein-Auflösung einen Niederschlag hervor. Da nun freier Gerbestoff im Thee vorhanden ist, so muss das Thein als gerbsaures darin enthalten seyn. So geht es auch in den

*) Vergl. Herzog in dieser Zeitschr. 2. R. Bd. XV. S. 87.
d. Red.

heissen Thee-Aufguss ein, beim Erkalten schlägt sich aber der Gerbestoff und das gerbsaure Thein grösstentheils nieder, und in einem kalten Theeaufguss ist also kein Thein enthalten, aus dem Bodensatz eines solchen Theeaufgusses kann man daher auch Thein darstellen.

100 krystallis. Thein enthalten 7,235 — 7,440 Krystallwasser, so dass mit 100 Thein 8,038 Wasser (= 7,145 Sauerstoff) verbunden sind.

Das aus Aether krystallisirte Thein enthält *kein* Krystallwasser. Sonderbar ist, dass man auch wasserfreie Krystalle, zu Rosetten vereinte Nadeln, aus Wasser erhält, wenn man in eine concentrirte wässrige Auflösung des Theins einige kleine aus Aether krystallisirte Theinkrystalle legt, nachher und an andern Stellen des Gefässes bilden sich Krystalle *mit* Krystallwasser.

Es ist merkwürdig, dass das Thein so wenig Neigung hat, sich mit Säuren zu verbinden, aus den Auflösungen darin kann es durch wiederholtes Krystallisiren ganz rein erhalten werden.

Die Analyse des Theins ergab:

Stickstoff . .	28,520	
Kohlenstoff . .	50,187	50,107
Wasserstoff . .	5,486	5,225
Sauerstoff . .	15,807	
	100.	

Die Sauerstoffmenge im Krystallwasser verhält sich zu der im Thein ungefähr wie 2:1. Wenn man nun das Atom Thein als verbunden mit 2 At. Krystallwasser berechnet, so ist sein Atomgewicht = 2798.

Leitet man Salzsäuregas über wasserfreies Thein, so verbindet es sich mit 32,82 % Salzsäure. Hiernach würde das Atomengewicht des Theins $1387 \times 2 = 2774$.

Berzelius theilte mir später die Vermuthung mit, dass

das Thein seiner Zusammensetzung nach wohl Caffein seyn könne. Er rieth mir, das gerbsaure Thein zu analysiren, weil es glaublich, dass daraus und aus dem Atomgewicht des Theins, nach dem Wassergehalt bestimmt, die wahre Zusammensetzung des Theins controlirt werden könne. Er glaubte auch, dass zn diesem Behuf das Thein der Gerbsäure hinzugefügt werden müsse, und nicht umgekehrt.

Eine wässrige Auflösung von reinem Thein wurde mit einer Auflösung von reinem Gerbestoff, nach Pelouze bereitet, gefällt; es entstand ein reichlicher weisser Niederschlag von gerbsaurem Thein; ein grosser Theil Gerbsäure häufte sich aber am Boden zusammen. Es wurde daher, nach Berzelius, Gerbsäure mit Thein gefällt; man erhielt einen schön weissen Niederschlag, ohne Anhäufungen auf dem Boden des Gefässes; es wurde Thein in Ueberschuss hinzugefügt und der Niederschlag aufs Filter gebracht, das Filter getrocknet, mit Alkohol ausgezogen, und das gerbs. Thein bei 100° C. getrocknet. Es wog 0,487 Gramm. und stellte eine geborstene wenig gefärbte Masse dar, die in Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von neutralem essigs. Bleioxyd zersetzt wurde. Aus der Analyse des gerbesauren Bleioxyds wurde dann die Menge der Gerbsäure bestimmt. Hiernah enthielten 0,487 gerbsaures Thein:

Thein	0,2828
Gerbsäure	0,2042
	0,4870.

Das Atomgewicht des Theins ist also 1946, wenn das der Gerbsäure 2695,71. Die Analyse des erhaltenen gerbsauren Bleioxydes zeigte jedoch, dass dasselbe nicht das neutrale, sondern ein basisches Salz sey mit 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Gerbsäure. Es waren folglich 3 At. Thein mit 1 At. Gerbsäure verbunden, und das Atomgewicht des Theins ist mithin $\frac{1946}{3} = 684{,}7$. Das Atomgewicht des Caffeins ist

613,983. Die Vergleichung der Zusammensetzung des Theins mit der des Caffeins zeigt folgende Zusammenstellung:

	Thein	Caffein	
Stickstoff . .	28,520	28,83	2 At.
Kohlenstoff . .	50,187	49,79	4 —
Wasserstoff . .	5,486	5,08	5 —
Sauerstoff . .	15,807	16,03	1 —
	100.	100.	

Das Thein ist also Caffein.

In dem erwähnten drittelgerbsaurem Thein sind 72,22 Thein mit 100 Gerbsäure verbunden. Diese enthalten nach der Formel 11,5 O, $\frac{1}{3}$ davon ist 3,8 oder $\frac{1}{12}$ von 44,64 dem Gehalt von O in 100 Gerbsäure. Im Thein und Caffein ist also 1 At. Sauerstoff gegen 12 At. in der Gerbsäure. Im krystallis. Thein ist also $\frac{1}{2}$ At. Wasser, während 1 At. trocknen Theins sich mit $\frac{1}{2}$ At. Salzsäuregas verbindet und ein Atomgewicht giebt, welches mit dem oben erwähnten übereinstimmt.

3) *Chlorophyll und Wachs.* In ältern Blättern findet man mehr als in jungen und kränklichen, und im schwarzen Thee ist durch das Rösten ein kleiner Theil Chlorophyll zersetzt und dadurch die Farbe dunkler. Unser Wachs ist das bekannte Cerin. Auf die Eigenschaften des Thees haben diese beiden Körper keinen Einfluss. Das Wasser nimmt davon wenig auf, weshalb auch die grünen Theeblätter nach der Infusion grün bleiben.

4) *Harz.* Das Harz des Thees ist geruch- und geschmacklos, spröde, dunkelbraun, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, auch in Aetzkalilauge und Ammoniakflüssigkeit, fällt aber beim Kochen aus letzter wieder nieder. Die Ursache, dass die Congosorten mehr Harz enthalten als die Haysansorten, liegt ohne Zweifel in dem stärkern Dörren des schwarzen Thees, wobei etwas Oel verdampft, und ein anderer Theil in Harz verwandelt wird,

vielleicht liegt auch darin der Grund, dass nach einem englischen Chemiker das Harz intensiv den Geruch des Thees besitzen soll, während das unsrige geruchlos ist. Dieser Widerspruch lässt sich daraus erklären, dass das Theeöl an der Luft schnell verharzt und ein Harz bildet, das den Theegeruch lange behält, was sich als solches in dem Thee also nicht findet, während das unsrige wirklich darin vorhanden ist. Vielleicht wird überhaupt das Harz aus dem Theeöl während des Wachsthums der Pflanze gebildet; ältere Blätter würden dann mehr Harz, jüngere mehr Oel enthalten.

5) *Gerbstoff.* Der Thee verdankt diesem seinen erfrischenden zusammenziehenden Geschmack. Soll der Thee zu den bessern Sorten gehören, so muss der Gerbstoff durch andere Substanzen eingehüllt seyn. Zusammenziehender herber Thee, welcher nicht eingehüllten Gerbstoff enthält, wird für schlecht gehalten; am besten wird letztes durch den Extractivstoff und das Gummi eingehüllt. Diejenige Sorte, welche bei einer ziemlichen Quantität Gerbstoff genug Gummi enthält, um die adstringirenden Eigenschaften des ersteren auf der Zunge zu mässigen, schmeckt am angenehmsten. Ohne Zweifel hat die verschiedene Cultur hierauf grossen Einfluss.

Die besten grünen Sorten enthalten die grösste Menge Gerbstoff, und werden deshalb von zarten Constitutionen weniger vertragen als die schwarzen Sorten, dessen ungeachtet wird der Thee für desto besser gehalten, je mehr Gerbstoff er enthält. Man kann diesen durch Hausenblasenlösung absondern. Dieser Niederschlag beträgt in den schlechtern Sorten grünen Thee 24 — 26, in den bessern 29 — 31, in den schlechten Sorten des schwarzen Thees 23 — 24, in den bessern 28 %.

Der Gerbstoff des Thees färbt Eisen blau. Wenn man das ätherische Theeextract mit kochendem Wasser übergiesst,

vor dem Einfluss der Luft geschützt filtrirt, und die erhaltene Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampft, so erhält man ziemlich reinen Theegerbstoff. In Wasser ist er löslich, wird aber beim Abdampfen der Flüssigkeit braun, und in Gerbstoff-Apothem verändert. Beim Erkalten scheidet er sich aus der wässrigten Auflösung schnell als ein weisses Pulver ab. In Alkohol und Aether ist er leichtlöslich.

Dem Gerbstoffgehalt verdankt der Thee manchen Nutzen, und ohne Zweifel ist auch das seltene Vorkommen der Blasensteine in den Niederlanden, seit dem der Thee hier allgemeiner in Gebrauch, davon abzuleiten. Die Harnwerkzeuge werden ohne Zweifel durch den Gerbstoff gestärkt, wie z. B. durch *Arbutus Uva ursi* und ähnliche Pflanzen.

6) *Gummi.* Ohne das Gummi würde der Thee nicht angenehmer schmecken als eine Abkochung von Eichenrinde oder Bärentraubenblätter. Enthält eine Theesorte mehr Gerbstoff und weniger Gummi, so wird jener durch Wasser leicht ausgezogen, und der erste Aufguss ist dann sehr adstringirend, während der zweite schon weniger davon enthält. Wenn aber zugleich viel Gummi im Thee enthalten ist, so wird der Gerbestoff nicht so schnell ausgezogen, dann enthält der zweite und dritte Aufguss noch Gummi und Gerbstoff. Deshalb wird es bei mittelmässigen Theesorten zweckmässig seyn, nicht, wie Davy angab, alles Wasser zugleich auf die Blätter zu giessen, sondern zu wiederholten Malen.

Wenn man also von gutem Thee schnell den ersten Abguss abgiesst, so erhält man hauptsächlich das flüchtige Theeöl in Wasser aufgelöst; der zweite Aufguss wird dann den Gerbstoff und das Gummi enthalten. Lässt man aber das Ganze einige Minuten zusammenstehen, so erhält man eine zweckmässige Verbindung dieser drei Substanzen oder

guten Theeaufguss. Durch Zucker und Milch hüllt man den Gerbstoff noch mehr ein.

Das Theegummi stimmt in seinen Eigenschaften am meisten mit dem arabischen Gummi überein.

7) *Extractivstoff.* Er ist im Thee nicht als eine dunkelgefärbte Substanz enthalten, wie man ihn bei der Analyse findet, sondern wird erst während derselben darin verwandelt. Es ist aber damit nicht der schwarze Farbestoff des schwarzen Thees zu verwechseln, welcher erst durch den höheren Wärmegrad, dem dieser Thee ausgesetzt wird, entsteht, wodurch der Extractivstoff in Apothem verwandelt wurde, was im grünen nicht der Fall, erster giebt daher immer braunen, letzter immer fast farblosen Aufguss, der aber beim Eindampfen an der Luft ebenfalls braun wird. Sowohl hieraus wie aus der Analyse folgt, was früher so oft bestritten wurde, dass aus derselben Pflanze grüner und schwarzrr Thee kann bereitet werden.

Durch das stärkere Rösten wird auch etwas Gerbestoff in Apothem verwandelt, weshalb sich auch im schwarzen Thee weniger Gerbstoff findet als im grünen. Auch ergiebt sich hieraus, dass das Apothem kein Produkt der Analyse, sondern der Zubereitung ist. Der Extractivstoff der Congosorten ist dunkel und körnig, der der Haysansorten weniger.

Apothem. Das Apothem der Congos wird in Wasser nicht, in Alkohol nur theilweise aufgelöst. Eisensalze werden dadurch nicht schwarz, so dass sich also kein Gerbestoff mehr darin befindet, und es wahrscheinlich aus dem Extractivstoff gebildet ist.

9) *Salzsaures Extract.* Dieses, nach Erschöpfung der Theeblätter mit Aether, Alkohol und Wasser, durch Salzsäure erhaltene Extract besteht aus etwas sogenannten künstlichen Gerbestoff und aus der kohlenartigen Substanz, die bei der Darstellung des künstlichen Gerbestoffs immer in gros-

ser Menge sich bildet, auch hier durch das Abdampfen der grossen Quantität der salzs. Flüssigkeit entstand, die vorher durchsichtig war und Gallerte fällte, während des Abrauchens aber sich trübte.

Thee, welcher zuvor nicht mit Aether, Alkohol und Wasser behandelt wurde, liefert mit Salzsäure keinen künstlichen Gerbestoff. Die übrigen Bestandtheile des Thees scheinen also ein Hinderniss zur Darstellung des künstlichen Gerbestoffs zu seyn.

10) *Pflanzeneiweissstoff* und *Holzfaser*. In dem Eiweissstoff ist wahrscheinlich das flüchtige Theeöl enthalten. Wenn man Theeblätter ohne Hülfe der Wärme trocknet, so bleibt das flüchtige Oel fast ganz in denselben, und beim Uebergiessen mit heissem Wasser zieht sich dann der Eiweissstoff zusammen, und das Oel wird vom Wasser aufgenommen, in der hohen Temperatur aber auch verflüchtigt und Geruch verbreiten.

Beim Trocknen der frischen Theeblätter in gelinder Wärme bleibt viel ätherisches Oel mit dem Eiweissstoff verbunden, die trocknen Blätter geben dann ein wohlriechendes Infusum. Dieses ist der Fall beim grünen Thee. Wenn die Blätter bei höheren Wärmegraden getrocknet werden, so coagulirt der Eiweissstoff, es geht beim Trocknen viel flüchtiges Oel verloren, und der Aufguss wird weniger wohlriechend. Dieses findet beim schwarzen Thee statt. Aus dem nämlichen Grunde konnte auch Fr. Nees v. Esenbeck aus den im botanischen Garten zu Bonn gewachsenen Theeblättern erst nach vorhergegangenem Rösten ein gutes Thee-Infusum bereiten. Aus dem Ganzen geht die hohe Wichtigkeit des sorgfältigen Trocknens der Blätter hervor.

Die Congosorten enthalten mehr Holzstoff als die Haysans, erstere enthalten dabei zugleich Kohle, durchaus zer-

setzte Pflanzentheile, und geben deshalb einen schwarzen Rückstand von Holzstoff, während dieser bei den Haysans hellgelb und die Gestalt des Theeblatts besitzt. Auch durch diesen Umstand wird die verschiedene Bereitungsweise beider Theesorten bestätigt.

III.
Ueber die Ursachen des Unterschiedes zwischen den verschiedenen Theesorten und dessen Einfluss auf die daraus bereiteten Aufgüsse.

Seit 1712 weiss man aus Kämpfer's *Amoenitat exotic.*, dass die grüne Farbe des Thees nicht von Kupfer herrührt, da derselbe in eisernen Gefässen getrocknet wird. Auch wird Kupfer nicht so leicht von Thee aufgenommen. Ich röstete grünen Javathee eine Stunde lang auf einer Kupferplatte über Kohlenfeuer, und machte auf diese Weise schwarzen Thee; bei Untersuchung desselben konnte ich aber kein Kupfer finden.

Der Unterschied zwischen den verschiedenen Theesorten hängt eines Theils von der Einsammlungszeit ab. In China pflückt man die Blätter in Zwischenräumen von drei Monaten, erst pflückt man die kaum entwickelten Blättchen, dann die halb ausgewachsenen, endlich die ganz vollständigen; die untern Blätter des Strauchs werden für sich aufbewahrt. Zuweilen pflückt man alle Blätter zugleich, und erhält dann eine mittelmässige Sorte. Die gepflückten Blätter müssen noch denselben Tag getrocknet werden, weil sie sonst schwarz werden.

Den Hauptunterschied zwischen Thee macht aber die verschiedene Trocknungsweise. Zuweilen taucht man die Blätter erst eine halbe Minute in heisses Wasser, darnach werden sie in eisernen Gefässen geröstet, auf eisernen Platten getrocknet und dabei mit der Hand gerollt. Beim Trocknen in mässiger Wärme erhält man *grünen* Thee, in grös-

serer Hitze *schwarzen* Thee. Gute Sorten werden abwechselnd getrocknet, man lässt sie erkalten und rollt sie gleichzeitig zusammen, nachher erhitzt man sie wieder, welches man bei der bessern Sorte 4 — 5 Mal wiederholt, wobei die Gefässe stets gereinigt werden, damit durch die anklebenden Säfte des Thees die Blätter ihre Farbe nicht verlieren.

Ueber den Unterschied in den Theeinfusionen haben wir schon oben gesprochen. Die des schwarzen Thees sind weniger gerbestoffhaltig, weil diese Substanz durch die Hitze zum Theil zersetzt ward, auch enthalten sie weniger Gummi. Hinsichtlich der Eigenschaft den Gerbestoff einzuhüllen, ist die Quantität des Gummi im schwarzen Thee grösser. Wenn das Harz auf die Kräfte des Thees Einfluss hat, so muss der schwarze wirksamer seyn als der grüne, da im erstern durch das Rösten aus dem Theeöl Harz gebildet wird. Chlorophyll und Extractivstoff finden sich im schwarzen Thee in geringerer Menge, da ein Theil derselben in Apothem umgeändert ist.

Ich habe von manchen Theesorten die Quantität des wässrigten Extractes bestimmt, und damit einigermaassen ihren Gehalt an Gummi, Gerbestoff und Extractivstoff.

Es geben an wässrigtem Extract 100 Theile

schwarzer Thee:

Namen.	Preis der untersten Sorte.	China. Extract.	Java. Extract.
Congo	140 Cent.	36,7	33,9
Pecco	350 —	34,5	38,0
Souchon	175 —	34,0	41,1
Kempon	120 —	32,5	36,9
Bohea	95 —	29,5	37,1
Caper-Congo	100 —	29,0	

Grüner Thee:

Namen.	Preis der untersten Sorte.	China. Extract.	Java. Extract.
Haysan	225 Cent.	44,4	37,2
Uxim	160 —	41,6	45,7
Joosjes	330 —	40,8	37,4
Schin	135 —	37,6	34,8
Tonkay	140 —	36,5	34,0
Songlo	140 —	35,3	

IV.

Vergleichung des Chinesischen mit dem Javanischen Thee.

Die Niederländische Regierung hat die Theestaude, zugleich mit chinesischen Theebereitern und allen erforderlichen Apparaten, nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten, aus China nach Java geschafft, wo jetzt eine grosse Menge Thee erzielt wird, den competente Richter für sehr gut und dem chinesischen nicht nachstehend erklären. In wiefern unsere Analyse dieses auf den Geschmack gestützte Urtheil bestätigt hat, wollen wir hier kurz erwähnen.

1) Das ätherische Oel des Javathees stimmt im Geruch und Farbe mit dem des chines. überein.

2) Der Javathee enthält weniger Wasser.

3) Der Gerbestoffgehalt ist in beiden ziemlich gleich.

4) Da die medicinischen Kräfte des Theins nicht bekannt sind, so kann man aus dessen Menge nicht auf die Güte einer Theesorte schliessen.

5) Der Unterschied in den Salzen beider Theesorten hat zwar auf ihre Eigenschaften keinen Einfluss, doch ist es wichtig, einen solchen aus der Verschiedenheit des Bodens entspringenden Unterschied zu kennen. Ohne diesen Unterschied könnte man den javanischen und chinesischen Thee mit einander verwechseln, und bloss durch die Untersuchung des Gummigehalts einige Differenzen auffinden. Da die Asche des Javathee mehr Eisenoxyd enthält, so muss hiervon auch eine grössere Menge in dem Infusum vorhanden seyn, weshalb dann auch dieses, wegen der grösseren Quantität von gerbsaurem Eisen etwas dunkler ist.

In dem einen Thee findet sich keine Substanz, die nicht auch in dem andern vorhanden gewesen wäre; es ist merkwürdig, dass dieselbe Pflanze unter so verschiedenen Umständen sich so gleich bleibt.

Analyse des Theins;

von

Carl Jobst

aus Stuttgart *).

Die Darstellung des Theins geschieht am einfachsten durch mehrmaliges Auskochen von Thee oder Theestaub mit Wasser, Fällen der Dekokte mit drittelessigsaurem Bleioxyd, Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage, Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Bleiüberschusses und Verdunsten. Aus der concentr. Flüssigkeit schiesst das Thein in kleinen zarten nadelförmigen Krystallen an, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Wasser oder Aether reinigt. Die Mutterlauge, mit Thierkohle behandelt, oder noch einmal mit $\frac{1}{3}$ essigs. Blei gefällt, liefert ebenfalls noch eine Portion Thein.

Im ganz reinen Zustande krystallisirt diese Substanz in feinen langen weissen seidenglänzenden Nadeln. Das Thein ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, in heissem Wasser und Weingeist weit löslicher als in kaltem, eben so in Aether. In Säuren löst es sich leicht auf, und wird erst nach längerer Einwirkung durch concentr. Schwefel- und Salpetersäure zersetzt **). Mit concentr. Kalilauge gekocht, entwickelt es Ammoniak. Es lässt sich leicht sublimiren, enthält Krystallwasser, was es bei 100° C. verliert, wobei es matt weiss und leicht pulverisirbar wird. Nach dem Mittel aus 3 Analysen besteht es aus:

---

*) S. Annalen der Pharmacie XXV. 63.

**) Vergl. in der vorstehenden Abhandlung Mulder's Beobachtungen hierüber.

D. Red.

Kohlenstoff . . .	50,101
Stickstoff	29,009
Wasserstoff . . .	5,214
Sauerstoff . . .	15,676
	100.

Das Thein hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Caffein *).

Eisengehalt des Thees;

vom

Apotheker C. Herzog

in Braunschweig.

In einer gleichen Absicht, wie Günther (*Erdm. Journ. Bd. X. p.* 273) untersuchte auch ich den Thee, um zu sehen, ob derselbe keine Kupfer-Verbindungen enthalte; da ich von Mehreren die Ansicht äussern hörte, der Thee sey zuweilen durch Kupfer gefärbt, und wäre namentlich ein solcher Thee in Hamburg vorgekommen.

Schon vor länger als einem Jahre liess ich mir daher von Hamburg aus einem dortigen Hause von sämmtlichen im Handel vorkommenden Theesorten etwas kommen, und erhielt dann nicht weniger als 16 Proben. Bei mehreren Sorten konnte ich jedoch den Unterschied nur aus den Preisen ersehen.

Es ist bekannt, dass fast aller Thee von ein und derselben Pflanze abstammt, und nur durch die Art der Einsammlung und der verschiedenen Manipulationen ein anderes

*) Zu bemerken ist, dass diese Versuche vom Herrn C. Jobst früher angestellt worden sind, als die von Mulder bei uns bekannt wurden.

Br.

Ansehen und von den verschiedenen Städten, Provinzen und Küsten, wo er gezogen wird, einen andern Namen bekommt.

Zur Untersuchung des Thees wurde derselbe zuvor eingeäschert, die Asche mit Salzsäure behandelt, und mit den empfindlichsten Reagentien auf Kupfer geprüft. Es war jedoch ohne Erfolg; nur eine Nähnadel zeigte einen sehr schwachen Anflug von metallischem Kupfer.

Bei dieser Prüfung fiel mir aber besonders die Reaction mit einfachem Cyaneisenkalium auf, indem dadurch ein schöner blauer Niederschlag erzeugt wurde, welcher die Gegenwart von Eisenoxyd sehr deutlich bewies. Andere Reagentien gaben ebenfalls die entsprechenden Reactionen auf Eisen. — Ich untersuchte nun alle 16 Sorten, und fand in jeder eine ganz unverkennbare Menge Eisen. — Der Niederschlag durch Blutlaugensalz erscheint öfters nicht so intensiv, und hängt dieses von dem Grade der Glühhitze ab, welchen die Asche erlitten hat.

In dem Thee selbts kommt das Eisen entweder metallisch oder im oxydulirten Zustande vor. — Wenn man den Thee ohne einzuäschern mit Salzsäure behandelt und prüft, so entstehen die dem Eisenoxydul eigenen Reactionen.

In Bezug auf die Gesundheit hat dieser Eisengehalt keinen Einfluss, da man in dem wässrigen Auszuge nichts davon findet.

Eine mit feinem Kugelthee und Peccothee angestellte Analyse zeigte eine nur sehr geringe Abweichung im Eisengehalte, und gab im Mittel von 100 — 0,24, als metallisch berechnet. — Das Verhältniss des Eisens im Thee kann wol nicht immer constant seyn, da der grössere oder geringere Gehalt wahrscheinlich nur von der Reinlichkeit der Arbeiten mit den dabei angewandten eisernen Gefässen abhängt.

Die Asche sämmtlicher Theesorten betrug 5 pr. C. mit Ausnahme der geringsten, welche beinahe 6 pr. C. lieferte.

Was die übrigen anorganischen Bestandtheile des Thees anbetrifft, so fand ich ausser Eisen noch Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kali, Spuren von Kupfer und Mangan, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure. Der geringe Kupfergehalt, den Günther in 8 Unzen oder 3840 Gran auf 0,0005 Gran schätzt, ist als chemischer Bestandtheil zu betrachten *).

Ueber das Emulsin;

von

Robiquet.

Das Emulsin, nach Liebig und Wöhler, ist ein complicirtes Produkt, das Emulsin oder Serum der Mandeln enthält mehre atzotisirte Materien, die vielleicht nur Modificationen einer und derselben sind. Es existiren in dieser Flüssigkeit **):

1) Eine Art Eiweissstoff, der durch Hitze ein matt weisses Coagulum giebt.

2) Eine opalisirende Materie, die nicht krystallisirt, deren concentr. Auflösung aber beim Erkalten zu Gelee gesteht.

3) Eine Materie, die weder coagulirt noch beim Erkalten dicklich wird, und einer Krystallisation fähig scheint. Dieses letzte Produkt scheint energisch auf das Amygdalin zu wirken. Alle drei Materien sind stickstoffhaltig und werden durch Gerbstoff und Chlor gefällt.

---

*) Auch gewiss ein Theil des Eisens, wenn nicht alles. Vergl. auch Mulder's Versuche. D. Red.

**) Also in der sogenannten Mandelmilch, nicht aber in dem Emulsin genannten Stoff. D. Red.

Diejenige Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, auf das Amygdalin zu wirken, und unter Einfluss von Feuchtigkeit das ätherische Bittermandelöl damit hervorzubringen, möchte ich *Synaptas* nennen (von Συναπτω, ich vereinige), weil es gleichsam das gemeinschaftliche Band zwischen Amygdalin und Wasser vorstellt.

Die vorzüglichsten Eigenschaften dieser Substanz sind folgende:

Es ist gelblichweiss, brüchig, bald glänzend wie Firniss, bald matt und schwammig; leichtlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wässrige Auflösung koagulirt bei ohngefähr 60° C., wird aber weder durch Säuren, noch durch essigs. Bleioxyd gefällt. Sie hat nicht die Eigenschaft, wie das Diastas, die Bildung des Kleisters zu verhindern, wenn Stärkmehl mit Wasser bis 60° C. erhitzt wird. Sie reagirt sehr stark auf das Amygdalin, selbst bei 80° C. Ihre Auflösung wird an der Luft zersetzt, trübt sich mit jedem Tage mehr und nimmt einen stinkenden Geruch an; nach einiger Zeit lagert sich ein weisser flockigter sehr reichlicher Niederschlag ab.

Durch Einwirkung der Wärme giebt das Synaptas ein brenzliches Oel, und ein saures Produkt, das wenig Ammoniak enthält.

Ein Tropfen Jodtinctur einer Auflösung von Synaptas zugesetzt, bewirkt sogleich eine intensive rothe Färbung desselben ohne Niederschlag.

Die Darstellung des Synaptas geschieht auf folgende Weise. Die Kleie vom Oel befreiter süsser Mandeln wird mit ihrem doppelten Gewicht Wasser macerirt, und nach zwei Stunden einem allmälig vermehrten Druck unterworfen, filtrirt, die albuminöse Materie durch Essigsäure gefällt, aufs neue filtrirt, das Gummi durch essigs. Bleioxyd abgeschieden, und nach neuer Filtration aus der Flüssigkeit der Blei-

überschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt (bei allen diesen Operationen ist möglichst rasch zu verfahren), der Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird mit der Luftpumpe weggenommen, das Schwefelblei durch Filtriren entfernt, und endlich das Synaptas durch einen hinreichenden Zusatz von Alkohol gefällt, gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und in der Leere getrocknet. Der Gehalt an Zucker (welcher krystallisirbar ist, bleibt in Auflösung.) (Vergl. *Journ. de Pharmac. XXIV.* 197. 326.)

Bemerkung über Diastas.

In der Sitzung der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris vom 3. Jan. d. J. legte Robiquet der Gesellschaft einen Flacon mit einer Auflösung von Amygdalin und Diastas vor, deren Reaction einen deutlichen Geruch nach Blausäure entwickelte. Das Diastas scheint also dem Emulsin ähnlich auf das Amygdalin zu wirken.

Ueber das Verhalten der Nitroxanthsäure gegen Opiumauflösungen und über das des Indigos zum Kreosot;

vom

Apotheker Müller in Medebach,

Kreisdirektor des Vereins.

1.

Die interessanten Arbeiten über den Indigo von Berzelius, wodurch wir vollkommnen Aufschluss über dessen Bestandtheile erhielten, bewogen mich schon vor längerer Zeit, einige Versuche darüber anzustellen.

Bekanntlich wird nämlich durch Einwirkung der Salpe-

tersäure auf Indigo eine Säure erzeugt, welche nach mehrmaligem Auflösen in Wasser in glänzenden goldgelben Tafeln krystallisirt, und welche man *Nitroxanthsäure* genannt hat. Die Salze derselben krystallisiren mehr oder weniger, meistens in sehr langen, vierseitigen glänzenden Nadeln von schöner gelber Farbe, welche im reflectirten Lichte bald grün bald roth erscheinen.

Ganz charakteristisch verhält sich diese Säure und deren Salze gegen mehrere Körper, und besonders gegen Lösungen von Opium.

Bringt man nämlich in eine sehr klar filtrirte Opiumlösung einige Tropfen Nitroxanthsäure, so entsteht selbst in den verdünntesten Opiumlösungen sogleich ein citronengelber Niederschlag, während die Flüssigkeit selbst, jedoch später, eine schöne rubinrothe Farbe annimmt, welche besonders vom Morphin herrührt.

Dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt, erscheint zuerst in Form einer dunkelrothgelben salbenartigen Substanz, schmeckt bitter und reagirt etwas sauer.

Alkohol und mehrere ätherische Oele lösen diese Substanz vollkommen, ohne Rückstand zu einer röthlichen Flüssigkeit auf.

Aether, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, Ammoniak und Kali lösen sie nur theilweise, die erstern mit gelber, letzteres mit dunkelrother Farbe auf.

In den Auflösungen (vollständigen) bringen essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd und Kaliumeisencyanür unbedeutende Fällungen hervor.

Erhitzt man die Substanz auf einem Platinblech, so blähet dieselbe sich zuerst stark auf, bekommt ein festeres, mehr harziges Ansehen, wird durch die Wärme der Hand weich, brennt mit ungemein heller, schöner gelbrother

Flamme, verbreitet zuerst den charakteristischen Opiumgeruch, welcher alsdann in einen angenehmen balsamischen übergeht, setzt keinen Russ ab und hinterlässt eine glänzende poröse Kohle. Diese im starken Rothglühen lange unterhalten, hinterlässt eine Asche, welche mit dem Microscop betrachtet, aus einem schönen netzförmigen Gewebe von weisser, ins schwefelgelbe sich ziehender Farbe besteht.

Diese durch Nitroxanthsäure in Opiumlösungen entstehende Substanz scheint mir eine Verbindung von Opiumbalsam mit dem sogenannten Indigbitter, Weltersbitter, von Liebig Kohlenstickstoffsäure, und neuerdings von Dumas Picrinsäure genannt, zu seyn, und könnte man ihr den Namen *Myroxanth*, von *Μύρον* (wohlriechendes Harz) und *ξανθός* (goldgelb) oder *Picroxanth* von *πικρός* (bitter) geben.

Die Säure oder deren Verbindungen könnten demnach wegen ihrer besondern Reaction unter gewissen Umständen ein Reagens auf Opium abgeben, indem selbst in den verdünntesten Opiumlösungen diese Fällung entsteht, und die entstandene balsamische Substanz, wenn auch noch so gering, den unverkennbaren Opiumgeruch in hohem Grade verbreitet, wenn solche erhitzt wird.

2.

Das Kreosot löst bekanntlich viele Farbestoffe auf. Unter diesen auch sehr leicht und schon in der Kälte den Indigo mit schön blauer Farbe.

Aus dieser Auflösung wird der Indigo durch Wasser wieder ausgeschieden, indem sich das Kreosot durch anhaltendes Schütteln in letzterm löst. Dieses Wasser hat eine sehr entfernt blassrothe Farbe, und verhält sich gegen Lackmus und Curcumäpigment indifferent.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt darin eine schmutzig weisse ins grauliche spielende Trübung, welche indess durch viel hinzugesetztes Wasser wieder verschwindet.

Chlorwasserstoffsäure bewirkt in dem Wasser keine Veränderung. Eben so auch nicht Alkalien.

Salpetersäure färbt dieses Wasser sehr schön carmoisinroth, und der Kreosotgeruch verschwindet hierdurch ganz.

Der durch Wasser wieder ausgeschiedene Indigo löst sich in Schwefelsäure vollkommen, jedoch mit dunkelgrüner Farbe auf. Diese Auflösung wird indess nach *längerer Zeit* blaugrün, erhält aber nie die bekannte schöne *blaue* Farbe, welche gewöhnlich eine Indigoauflösung besitzt.

Salpetersäure ändert die blaugrüne Färbung in eine intensiv rothe um.

Bringt man den in Kreosot aufgelösten Indigo in Alkohol, so findet keine Indigoausscheidung statt, die Flüssigkeit wird vielmehr völlig klar und schön blau.

Salpetersäure wirkt auf diese Lösung sehr heftig, besonders in der Wärme, die blaue Farbe verschwindet, es wird dadurch eine rothe erzeugt, und der Geruch nach Kreosot ist plötzlich ganz zerstört.

Unterwirft man die salpetersäurehaltige alkoholische Flüssigkeit der Destillation, so entbindet sich viel salpetrichte Säure, die Flüssigkeit entfärbt sich, es geht Salpeterätherweingeist über, und es scheidet sich ein gelbes geschmackloses Pulver ab, worauf kaustisches Kali am meisten auflösend einwirkt, und welches der Hitze ausgesetzt, zerstört wird.

Beobachtung bei der Bereitung eines kupferfreien Bleiessigs;

von

Dr. *Geiseler*,

Apotheker zu Königsberg in der Neumark.

Schon, als ich zuerst nach der neuen Preussischen

Pharmakopoe unter Anwendung von Bleiglätte und Bleizucker den Bleiessig bereitete, fand ich denselben kupferhaltig, und überzeugte mich, dass ihm der Kupfergehalt durch die Bleiglätte mitgetheilt war. Nie habe ich seit dieser Zeit, so sehr ich mich auch darum bemühte, durch den Handel eine ganz kupferfreie Glätte erhalten können, doch war der Gehalt an Kupfer sehr verschieden und ich konnte auf die Anwesenheit grösserer oder kleiner Mengen Kupferoxyd in der Glätte immer von der mehr oder minder starken bläulichen Färbung des damit bereiteten Bleiessigs schliessen. Meine Behufs Erzielung eines kupferfreien Bleiessigs angestellten Versuche waren folgende:

1) 500 Gran kupferhaltige Bleiglätte wurden mit einer halben Unze Aetzammoniakflüssigkeit übergossen und damit eine Zeitlang geschüttelt. Nachdem sich die Glätte wieder abgesetzt hatte, war die überstehende Flüssigkeit blau geworden; es wurden nun unter abwechselnden Schütteln und Stehenlassen beide Stoffe noch 24 Stunden lang in Berührung erhalten, dann wurde das Flüssige abgegossen, der Bodensatz mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit und Wasser abgewaschen und auf einem Filtrum gesammelt. Getrocknet wurde er mit der entsprechenden Menge Bleizuckerauflösung zur Darstellung des Bleiessigs verwendet. Derselbe war farblos, trübte Gummiauflösung und verhielt sich überhaupt hinsichtlich seiner äusseren Eigenschaften und seines specifischen Gewichtes, wie ein guter Bleiessig. Ueberschüssig zugesetztes ätzendes und kohlensaures Ammoniak schlugen das Bleioxyd daraus nieder, ohne dass die überstehende Flüssigkeit blau wurde, Kaliumeisencyanür aber bewirkte in derselben nach einiger Zeit eine röthlich braune, einen Hinterhalt von Kupfer anzeigende Färbung.

2) 500 Gran kupferhaltiger Bleiglätte wurden mit einer halben Unze kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit (*Ph. Bor.*)

auf dieselbe Weise, wie unter 1. Aetzammoniakfl. angewendet war, behandelt und dann ebenfalls zur Darstellung von Bleiessig verwendet. Derselbe verhielt sich eben so, wie der nach 1. bereitete, nur war in demselben bei gleichem Verfahren weder durch Ammoniak, noch durch Kaliumeisencyanür Kupfer nachzuweisen.

3) Kupferhaltiger Bleiessig wurde mit metallischem Blei 8 Tage lang in Berührung gelassen, dann klar von dem letzteren abgegossen. Die blauliche Farbe des Bleiessigs war verschwunden, auch zeigte Ammoniak kein Kupfer mehr an, wohl aber verrieth Kaliumeisencyanür die Anwesenheit desselben. Eine völlige Entfernung des Kupfers aus dem Bleiessig mittelst Digestion mit metallischem Blei war nur dann zu erlangen, wenn der Bleiessig mit etwas Essigsäure angesäuert war, er enthielt dann aber nicht basisches essigsaures Blei, was er doch enthalten soll.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass kohlensaure Ammoniakfl. kupferhaltiger Bleiglätte das Kupfer vollständiger entzieht, als Aetzammoniakfl. und dass kupferhaltiger Bleiessig durch Digestion mit metallischen Blei nicht vollkommen von Kupfer befreit werden kann, dass also, wenn man nicht kupferfreie Glätte erhalten kann, ein völlig kupferfreier Bleiessig nur unter Anwendung einer durch kohlensaure Ammoniakfl. gereinigte Glätte darzustellen ist.

Was die Prüfung des Bleiessigs auf Kupfer betrifft, so geht schon aus dem oben Gesagten hervor, dass eine geringe Menge davon durch Ammoniak nicht erkannt werden kann, aber auch die Auffindung desselben mittelst Kaliumeisencyanür hat ihre Schwierigkeiten; ist nämlich die Flüssigkeit alkalisch, so bringt Kaliumeisencyanür keine Veränderung in derselben hervor, ist sie nur ein wenig zu stark angesäuert, so erfolgt alsbald eine Zersetzung des Kaliumeisencyanürs selbst, indem sich ein weisser, bald blau werdender aus ei-

nem Kaliumeisencyanür mit einem grösseren Verhältnisse an Eisencyanür bestehender Niederschlag bildet, der die Erkennung des Kupfers stört. Es muss also, nachdem aus dem zu prüfenden Bleiessig durch kohlensaures Ammoniak das Bleioxyd präcipitirt worden ist, die abfiltrirte Flüssigkeit nur schwach, am besten mit verdünnter Essigsäure angesäuert und dann mit Kaliumeisencyanür versetzt werden, worauf sich, wenn Kupfer anwesend war, bald, bei geringen Kupfergehalt aber wenigstens nach einigen Stunden, die bekannte rothbraune Trübung zeigen wird.

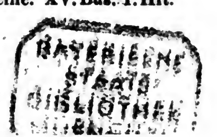
Beitrag zur Bereitung des Hydrargyrum sulphuratum nigrum;

von
L. Jonas,
Apotheker in Eilenburg.

Beide schwarze Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel *Sulphuretum Hydrargyricum* und *Sulphuretum Hydrargyrosum*, lassen sich sowohl auf mechanisch-chemischem als rein chemischem Wege darstellen. Die Verbindung, welche unter dem Namen *Hydrargyr. sulphuratum nigrum* in den Arzneischatz eingebürgert ist, wird nun gesetzlich so bereitet, dass gleiche Theile gewaschener Schwefelblumen mit metallischem Quecksilber in einem schicklichen Gefäss so lange zusammen gerieben werden, bis der Punkt eintritt, wo alle Differenz beider Theile verschwunden ist. Man befördert die Vereinigung beider Theile und kürzt die mühevolle Arbeit dadurch ab, dass man nach Geiger zur Anfeuchtung des Geriebenen anstatt des Wassers sich des flüssigen Schwefelammoniums bedient; ein Verfahren, das vielfältig befolgt wird. Allein der perpetuelle Geruch, wel-

cher durch Letzteres während eines langen Reibens den Arbeiter belästigt, ist wohl in Anschlag zu bringen, ich habe mich daher in letzter Zeit anstatt des *Hydrosulphuretum Ammonii* in flüssiger Form, des flüssigen Ammoniaks bedient und man gelangt unter Zusatz desselben und öfterm Erwärmen der Reibeschale bis zu 60 — 80° R. noch schneller zum Ziele und ohne dass man dem Präparate eine grössere Menge Schwefel zuführt, als mit jenem Schwefelammonium der Fall ist. Ja, es lässt sich dieses Schwefelquecksilber, wenn man darf, ohne grosse Mühe darstellen, sobald man beide Constituenten, die man einige Zeit zusammengerieben hat, in eine schickliche *geräumige* Flasche thut und den Inhalt mit so viel starkem Salmiakgeist übergiesst, dass das Ganze nach Umschüttelung einem dünnen Brei ähnlich wird. Wird dieses Gemenge nun von Zeit zu Zeit auf eine schickliche Art erwärmt, z. B. im Wasserbade, das 60 — 80° R. Temperatur zeigt, und herausgenommen öfter anhaltend geschüttelt, so wird in kurzer Frist eine vollständige Vereinigung beider Körper hervorgehen, die nun ein untadelhaftes Präparat liefert.

Dass man nach letzterer Methode nur ein Mal nöthig hat, Salmiakgeist anzuwenden und dass man das Umschütteln des Magmas mit Vorsicht wegen der Expansion des Ammoniaks bewerkstelligt, habe ich dem denkenden, beobachtenden Arbeiter nicht nöthig zu sagen, indem anderen Falls, bei Unterlassung des Letzteren, während des Schütteln der Pfropfen herausgetrieben und der Inhalt herausgeschleudert wird. So interessant die Vereinfachung dieser Arbeit ist, da man auch Mischung der beiden Körper nach dem Atomgewicht des Zinnobers ohne grosse Mühe bewerkstelligen kann, ist es auch, trotz des lange bekannten Herganges der Erklärung dieses Processes nicht ohne Werth, dieser hier doch zu gedenken.



Wenn Schwefel und Quecksilber lange und anhaltend zusammen gerieben werden, so ist der einfache Ausgang dieser Arbeit, dass das Quecksilber geschwefelt wird und zwar durch blosse einfache Anziehung der zwei verschiedenen electrochemischen Differenzen jener Körper. Wird zu dem Geriebenen als Anfeuchtungs-Mittel Wasser gethan, so wird die Vereinigung nur dadurch befördert, dass das Wasser zersetzt wird, es muss sich Quecksilberoxydul und Schwefelwasserstoff bilden, die unter Bildung von Schwefelquecksilber und Wasser jene Schwefelung erzeugen. Um mich hiervon zu überzeugen, wurden Schwefel und Quecksilber mit destillirtem Wasser in einem schicklichen Gefäss zusammen gekocht und wie voran bemerkt, fleissig geschüttelt. Die Schwefelung des Quecksilbers trat ein, jedoch nur in beschränktem Maasse; das über die festen Theile des Inhaltes sich befindende Wasser war schwarzbraun von beigemischtem Schwefelquecksilber. Die fortgesetzte Bearbeitung dieser Körper auf angezeigte Art, hatte natürlich einen sehr schleppenden Fortgang.

Wird zur Darstellung des Zinnobers oder des *Hydrarg. sulph. nigr.*, wie schon Schulze 1687 eine Bereitungsart bekannt machte, Hydrothionschwefel-Ammonium genommen, so ist der obwaltende chemische Prozess hier eben so einfach, nämlich 1 At. Ammoniak nimmt zur Darstellung des Hydrothionschwefel-Ammonium 2 At. Hydrothionsäure auf, $N_2 H_8 S + H_2 S$. Das Schwefelammonium wird durch Quecksilber zersetzt und Schwefelwasserstoff unter Schwefelquecksilber-Bildung frei, welcher bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft zersetzt und andern Theils auch Schwefelquecksilber bildet, daher der starke Geruch nach Hydrothionsäure bei der Reibung jenes Präparats. Die Fortsetzung der Aufnahme des Ammoniums von Schwefel und Uebertragung an das Quecksilber dauert natürlich so lange fort, als noch metalli-

sches Quecksilber vorhanden ist, daher auch, wenn die Schwefelung des Metalles auf diesem flüssigen Weg durch Hydrothionschwefel-Ammonium eingeleitet wird, ein einmaliger Zusatz von Letzterm nur nöthig ist.

Das Interessante, was ich jedoch hier neben den längst bekannten Hergang jener theoretischen Erklärung finde, ist nun dass, wenn anstatt jenes Hydrothionschwefel-Ammoniums, nur Ammoniak in flüssiger Form, also $N_2\ H_6 + H_2\ O$, genommen wird, was bekannter Weise von einigen Chemikern als $N_2\ H_8 + O =$ Ammoniumoxyd betrachtet wird, man dann auch wirklich bei der Anwendung desselben keinen Geruch von freier Hydrothionsäure bemerkt. Um den Hergang zu erfahren, wurde zuerst Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) mit Schwefel digerirt, bei einer Temperatur von 30—40 R. trat kein Eingreifen des Ammoniaks auf den Schwefel ein, erst bei 70 — 80 R. verhielt sich das Ammoniak als eine Base, die mit Schwefel gleich dem Kaliumoxyd eine Schwefelungsstufe bildet und zwar hier die zweite des Schwefelammoniums, welches bei fortdauerndem Einfluss der Luft, endlich in unterschwefligsaures Ammoniak übergeht; denn dass sich das erste, nämlich jene Schwefelungsstufe gebildet hatte, ergab ein Zusatz von Säure unter Erzeugung eines Schwefelniederschlags in einer Portion jener Flüssigkeit.

Es verhält sich hier das flüssige Ammoniak (Salmiakgeist) also wirklich wie ein Ammoniumoxyd und der Hergang der schnelleren Schwefelung des Quecksilbermetalls unter Zusatz von jener Flüssigkeit erklärt sich nur nach dieser Ansicht, wenn nicht eine Amidverbindung des Schwefels mit in Bereich der Zersetzung gezogen wird, welche zu erkennen mir nicht möglich wurde, wogegen das Verhalten des Ammoniaks zum Schwefel auch spricht.

Wenn Quecksilbermetall, Schwefel und Salmiakgeist zusammen erhitzt werden, so wird das Quecksilber vom Oxyde des Ammoniums gesauerstofft, es bildet sich gleicher Zeit Schwefelammonium, diess letztere zersetzt das oxydirte Quecksilber zu Schwefelquecksilber, wodurch wieder Ammoniumoxyd gebildet wird; dieser Austausch hat, so lange als Metall vorhanden ist, seinen Kreislauf. Hierbei bemerkt man keine Entwickelung von Hydrothionsäure, und lässt man die Mischung erkalten, so wird zweites Schwefelammonium über dem Niederschlag vorgefunden.

Eisenjodür in einer passlichen Form als Medicament;

von

C. E. Fischer,

in Riga.

Das Eisenjodür ist in neuerer Zeit nicht selten als Medicament angewendet worden uud scheint als solches namentlich in Frankreich und Norddeutschland in Aufnahme gekommen zu seyn, wie es denn auch im pharmaceutischen Centralblatte Nr. 20. Jahrgang 1838 mit Hinweisung auf die *Gaz. des hôpit.* 1837. Nr. 125. von Lechelle als Heilmittel in syphilitischen Krankheiten angepriesen wird. Eben so ist auch die Vorschrift zu dem *Ferrum jodatum* vor Kurzem in den „Zusätzen zu den Vorschriften des *Codex medicamentarius hamburgensis*" erschienen, wornach 1 Theil Jod ½ Theil Eisenfeile und 4 Theile Wasser so lange in gegenseitiger Berührung gelassen werden sollen, bis die Flüssigkeit ganz farblos erscheint. Hierauf soll aber das Filtrat nicht zur Krystallisation gebracht, sondern die Lauge so weit abgedampft werden, bis sich ein graues Krystallhäutchen bildet

und eine herausgenommene Probe sogleich und vollkommen erstarrt. Die fliessende Masse soll man in eine eiserne, mit Mandelöl ausgestrichene Form ausgiessen und die erkalteten, dünnen Cylinder sogleich in kleinen wohlzuverschliessenden Gläsern aufbewahren.

Bei dieser Darstellungsweise erhält man aber nach der Erfahrung Anderer und nach eigenem Versuche ein Präparat, welches beim Auflösen in Wasser stets eine namhafte Menge von Eisenoxyd abscheidet, weil während des Abdampfens bis zu dem vorgeschriebenen Puncte erst Eisenjodid entsteht und dann auch Jod verflüchtigt wird. Bei der Dispensation dieses Salzes muss daher stets die Auflösung filtrirt werden, und durch das rückständig gebliebene Eisenoxyd muss eine Differenz in der verordneten Quantität des Eisenjodürs entstehen. Auch die Anwendung des krystallisirten Salzes scheint, weil dasselbe leicht zerfliesst, ebenfalls nicht ganz zweckmässig.

Um nun das *Ferrum jodatum* in einer zur Aufbewahrung und Verabreichung schicklichen Form als Arzneimittel vorräthig zu haben und unzersetzt anzuwenden, dürfte wohl die von dem Herrn Apotheker Frederking in Riga vor Kurzem vorgeschlagene und dem Herrn Hofrath Wackenroder zur Prüfung mitgetheilte Methode einige Beachtung verdienen.

Frederking schlägt vor: 1 Theil Jod mit ½ Theil Eisenfeile und 6 Theilen Wasser so lange in gegenseitiger Berührung stehen zu lassen, bis die Füssigkeit völlig farblos erscheint, hierauf zu filtriren und den Rückstand mit warmen Wasser gut auszuwaschen. Zu dem Filtrate setzt man 2 Theile Zucker und dampft das Ganze bis zur Syrupconsistenz ab. Dieser Syrup soll, 14 Tage der freien Luft ausgesetzt, eben so auch dessen wässrige Auflösung nicht das mindeste Eisenoxyd abscheiden. Nach Frederking geben

100 Gran Jod, 50 Gran Eisen und 200 Gran Zucker = 1 Unze Syrup, worin ohngefähr ¼ Jodeisen enthalten ist.

Von 3,0 Grm. Jod, 1,5 Grm. Eisen, 18,0 Grm. Wasser und 6,0 Grm. Zucker erhielt ich 10,0 Grm. eines schwarzgrünen Syrups, welcher binnen acht Wochen in einer leicht bedeckten Porzellanschaale nicht den geringsten Bodensatz absetzte und beim Vermischen mit Wasser eine klare und fast farblose Flüssigkeit gab. Es war darin Eisenjodür mit einer äusserst geringen Menge Eisenjodid enthalten, denn Aetzkali und Aetzammoniak gaben in der verdünnten Auflösung dieses Syrups graugrüne, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak fast ganz weisse Niederschläge. Desgleichen gab Schwefelwasserstoff einen starken schwarzen in Salzsäure fast völlig klar wieder auflöslichen Niederschlag. Es waren indessen Spuren von Eisenjodid durch Kaliumeisencyanür, so wie auch durch Schwefelcyankalium auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure darin deutlich nachzuweisen.

Die Bildung von Eisenoxyd wird hier jedenfalls durch die reducirende Wirkung des Zuckers verhindert, indessen trübt sich der mit Wasser *stark* verdünnte Syrup beim Stehen an der Luft im Laufe einiger Tage, indem sich etwas Eisenoxyd daraus abscheidet. Da nun der *Syrupus Ferri jodati* lange Zeit der freien Luft ausgesetzt, unverändert bleibt: so dürfte, im Falle das *Ferrum jodatum* häufiger in der Receptur angewendet werden sollte, diese von Frederking empfohlene Methode, dasselbe als Medicament aufzubewahren und zu dispensiren, vielleicht Aufnahme finden.

Diese Mittheilungen des Herrn Fischer bestätigen die Erfahrung des Herrn Frederking vollkommen und nicht leicht wird, wie es scheint, eine passlichere Arzneiform des Eisenjodürs, als eben dieser Syrup gefunden werden können. Mit Vergnügen entspreche ich daher der Aufforderung meines

frühern Zuhörers und Freundes in Riga, seinen Vorschlag nach vorangegangener Prüfung zu veröffentlichen.

H. Wackenroder.

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte.

Ueber die Bildung des Gypses;

von

C. Marx.

Die Frage nach der Entstehung des *Gypses* ist eine der wichtigsten in der Naturgeschichte der Erde. Es scheint jetzt beinahe ein Glaubensartikel der meisten neueren Geognosten zu seyn, dass weitaus die bedeutendsten Gyps-Gebürge vulkanischen Ursprungs, dass sie Eindringlinge von unten herauf seyen, welche bei ihrem Emporsteigen alle Lagerungs-Verhältnisse in ihrer Umgebung verworfen und verändert haben. Auch kann man in Wahrheit bei aufmerksamem und vergleichendem Ueberblick auf die äusseren und innern Beziehungen dieser Formation kaum anders als eine gewaltsame Erzeugung derselben glauben. Es sind mehr oder minder ausgedehnte, stockförmige Massen, von unerreichbarer Erstreckung in die Tiefe, meist eingekeilt zwischen andere fremdartige Bildungen, an deren Seiten oder Gipfel sie hervortreten, ohne erkennbare Ordnung und Schichtung, zerrissen und zerklüftet; oder sie erheben sich ähnlich den Basaltkuppen inselartig aus den Niederungen, am Fusse der Gebirge. Die Schichten der sie begränzenden Gebirgsarten sind meistens aufgerichtet, verschoben, mit Höhlungen und Schlotten durchzogen und an den Berührungsstellen mannigfach umgewandelt. Auch finden sich in ihrer Nähe häufig noch die Zeugen fortdauernder unterirdischer Thätigkeiten, die Gasquellen, Thermen, Schwefelwässer und andere Mineralquellen.

So unzweifelhaft also die Entstehung der Gyps-Berge durch plötzliche Naturgewalten sich darstellt, so schwierig scheint die Erklärung davon zu seyn. Sie ist es jedoch

nicht mehr, seitdem der kühne und geistreiche Deuter solcher Probleme, Leopold von Buch, seine Hypothese über die mächtige Gyps-Mauer, welche den ganzen Süd-Rand des Harz-Gebürgs umschliesst, ausgesprochen hat. „Der Harz, sagt er, mag wohl selbst den Gyps erzeugt haben, indem er bei seiner Erhebung den vorliegenden Kupferschiefer-Kalkstein zu Gyps verändert und ihn am Fusse als einen begleitenden Rand aufgebläht hat." Dieser Gedanke, den besonders Friedrich Hoffmann mit vielen Belegen in seinen gehaltvollen Schriften weiter ausführte, ist seitdem fast ein Lehrsatz der geognostischen Compendien geworden. So heisst es z. B. in *Walchner's Handbuch der gesammten Mineralogie* (II. 464): „nichts erklärt natürlicher die Entstehung der Gypsstöcke, als die Annahme, dass dieselben unterirdischen Dämpfe, welche die massigen Gesteine emporhoben, auch verändernd auf diejenigen Massen eingewirkt haben, welche mit ihnen in der nächsten Berührung stehen, und dass *mit Schwefelsäure beladene Dämpfe*, Kalksteine und Mergel in Gyps umgewandelt haben. Auch die angrenzenden Kalklager wurden von den durchdringenden Dämpfen mehr oder weniger angegriffen, gebleicht, erweicht und aufgebläht oder zerfressen. Enthielt der Kalk, der in Gyps verwandelt wurde, Petraefacten, so mussten diese durch Einwirkung der Schwefelsäure zerstört werden." Auch der umsichtige Gebirgsforscher Studer, der den Zusammenhang der Gyps-Vorkommnisse in der Schweitz mit den Reihen der plutonischen Gesteine überzeugend nachgewiesen, hält sich zu der Annahme berechtigt: „dass der schwefelsaure Kalk sich aus dem kohlensauren durch Umwechslung der Säure gebildet habe." (*Geologie der westlichen Schweitzer-Alpen S.* 130.)

Bei dieser fast allgemeinen Uebereinstimmung der Ansichten ist es nun zu verwundern, dass die Frage noch nicht zur Untersuchung gekommen, ob denn jene Annahmen mit dem jetzigen Stande unserer chemischen Kenntnisse und Erfahrungen im Einklange stehen? So wie man die Antwort von diesem Standpunkte aus zu geben versucht, so zeigen sich gar grosse Bedenklichkeiten.

Zuerst ist zu bestimmen, ob, wenn von der Entstehung des Gypses gehandelt wird, die Rede von dem wasserhaltigen oder wasserfreien sey. Nun scheint es beinahe, als wenn im gegenwärtigen Falle nur der letztere zu berücksichtigen wäre. Fast allerwärts, wo grössere Gyps-Massen sich finden, gehen sie nach der Tiefe zu in Anhydrit über, und der Schluss liegt nahe, dass die ganze Bil-

dung im wasserfreien Zustande emporgehoben und erst allmählig durch den Einfluss der Atmosphäre oberflächlich in eigentlichen Gyps umgewandelt worden sey. Diese Folgerung, die beim ersten Anblick so viel für sich hat, möchte indessen zu voreilig seyn. Nur an wenigen Orten, und zwar da, wo der Anhydrit von ausgezeichnet späthigem Gefüge, mit Thon oder Steinsalz gemengt ist, zeigt sich entschieden jene Umwandlung, bedingt durch den Wechsel von Nässe und Trockenheit, von Kälte und Wärme. Bei einem solchen dem Einflusse der Witterung blossgestellten Gesteine wird die Wirkung bald bemerkbar. „Schon nach einer Woche (sagt Charpentier von den Anhydriten bei Bex im Waadtlande, bei Studer a. a. O. S. 131) fängt das Gestein an sich zu entfärben, die graue Farbe geht in Weiss über, es verliert seine Härte und seinen Zusammenhalt und zerfällt zuerst in einen groben Sand, nach und nach aber in ein impalpables Pulver, welches, wenn die Wasser es nicht wegschlemmen, sich zu einer festen, zähen Masse agglutinirt, die, nach der Calcination, sich wie gewöhnlicher Pflastergyps verhält.“ — In Folge dieser Neigung des Anhydrits unter günstigen Umständen Wasser in seine Mischung aufzunehmen, findet man an der Aussenfläche des Gebürges, wo das Gestein nackt zu Tage geht, oder nur von Dammerde oder dünnem Kies bedeckt ist, überall Felsen von epigenirtem Gyps und der Anhydrit wird oft erst in einer Tiefe von 60 bis 100 Fuss vom Tage herein erreicht.“

Ganz verschieden von dieser Darstellung ist das Resultat der Beobachtungen, welche ich wiederholt an einer andern Lagerstätte anzustellen Gelegenheit hatte. Wenige Stunden von Braunschweig liegt das Dorf Thiede, und bei demselben ein Hügel, der Limberg oder Lindenberg, aus der Formation des bunten Sandsteins, bekannt durch die vielen Mammuths-Knochen, die vor mehreren Jahren hier, an seinem südöstlichen Abhange, unter einer Thonmergel-Schicht gefunden wurden. An derselben Seite, etwas niedriger als der Hügel, zwischen ihm und dem Dorfe erstreckt sich ein ziemlich ausgedehnter Gyps-Stock, gegen welchen die Sandstein-Schiefer-Schichten unter einem Winkel von 40° — 50° so geneigt sind, als wenn diese bei seiner Erhebung aufgerichtet worden wären. Der Gyps nimmt etwa die Fläche einer $\frac{1}{4}$ Quadratmeile ein, und wird seit langer Zeit durch Steinbrüche bearbeitet, welche theils seine Höhe erniedrigt, theils weite Räume in seinem Innern aufgeschlossen haben. Hier befindet sich nun eigentlicher Gyps und Anhydrit neben- und durcheinander. Ersterer ist dicht, graulich- und

schwärzlich-weiss, zuweilen fleischroth, seltener von fasrigen oder durchsichtig blättrigen Massen durchzogen. Er wird zum Brennen für die in der Nähe befindlichen Gyps-Ofen gewonnen; seine Gewinnung ist wegen der Zähigkeit des Felsens, besonders in den unteren Lagen mühsam, und nur durch Pulversprengen möglich. Der Anhydrit ist von blaulich-grauer Farbe, krystallinisch-feinkörnig, von bedeutender Cohärenz, und er nimmt beim Schleifen eine schöne Politur an. Die Arbeiter nennen ihn den blauen oder harten Stein, der zum Brennen nicht tauglich, wohl aber zum Strassen- und anderem Bau verwandt wird. Er enthält hie und da kleine Theilchen von Kochsalz eingeschlossen; pulverisirt und durch Wasser ausgezogen giebt er beinahe stets mit Silber-Solution eine Trübung. Die Anhydrit-Massen gränzen an die Gyps-Massen, doch ist es fast unmöglich eine scharfe Scheidungs-Linie aufzufinden, da die Gyps-Brecher so weit als thunlich den Anhydrit zu umgehen suchen.

Was nun diesen hier ganz besonders auszeichnet, ist seine Luftbeständigkeit. Sowohl die anstehenden Felsen, als abgerissene Blöcke davon zeigen keine Spur von Veränderung oder Wasseranziehung. Nach einem Zwischenraum von mehreren Jahren sah ich dieselben Stücke so frisch wie zuvor daliegen. Blos an kleineren, der Sonne und jeder Witterung preisgegebenen Bruchstücken war die Oberfläche etwas gebleicht und schien ein wenig weicher und mürber zu seyn; aber diese verwitterte Schicht hatte kaum eine bemerkbare Dicke, und einzelne Splitter davon in einer Glasröhre erhitzt, gaben nur unbedeutende Mengen von Wasser, da doch der eigentliche Gyps über ein Fünftel seines Gewichts davon enthält. Ein Arbeiter, der über 20 Jahre bei dem Bruche beschäftigt war, versicherte auf mein Befragen, dass er nie beobachtet habe, dass ein blauer Stein nach und nach in Gyps sich umgewandelt hätte. Wir müssen also in diesem Falle (zu dem sich gewiss noch viele ähnliche gesellen werden), zugeben, dass der weit in die Tiefe hinabsetzende Gyps von gleicher und gleichzeitiger Entstehung mit dem Anhydrit sey, dass er wenigstens durch Epigenie aus diesem nicht hervorgegangen. Auch kann ich mir keine Vorstellung davon machen, wie die grossen Massen des klarsten Blättergypses, die sich sowohl hier als anderwärts finden, durch allmählige Wasser-Aufnahme aus dem Anhydrit hervorgehen können. Ueberhaupt ist es bis jetzt unserer krystallurgischen Kunst nicht vergönnt, aus krystallisirtem wasserfreiem Kalke Krystalle von wasserhaltigem, und umgekehrt, darzustellen, und mit Recht sagt Graham (in

Poggend. Annalen Bd. XXXVIII. S. 142): „Wenn Gyps bei einer Hitze über 300° F. (120° R.) getrocknet worden, so verbindet er sich nicht mehr mit dem Wasser (gleich dem natürlichen Anhydrit), und heisst alsdann todtgebrannt.“ Durch Schmelzen von so weit gebranntem Gyps kommen immer nur glasige, nicht krystallinische Massen zum Vorschein.

Wenn nun die Erzeugung des Anhydrits und Gypses, der Mehrheit ihres Vorkommens nach, gleichzeitig wirkenden Ursachen zuzuschreiben ist, so müsste, in Uebereinstimmung mit obiger Hypothese, bei ihrer Bildung theils wasserfreie Schwefelsäure, theils gewässerte dampfförmig, entweder miteinander oder unmittelbar nacheinander thätig gewesen seyn. Hierüber können absichtlich angestellte Versuche einigen Aufschluss gewähren. Denn obgleich die Ergebnisse unserer Laboratorien, was das Quantitative und die Masse anbetrifft, keinen Vergleich aushalten mit den Produkten der mächtigen tellurischen Kräfte, so lassen sie doch immerhin eine Anwendung zu auf die Möglichkeit gewisser Vorgänge und Combinationen in einem weit grösseren Maassstabe.

Zu dem Ende stellte ich folgende Versuche an. Eine geräumige Glas-Retorte wurde mit rauchendem Vitriolöle zum Theile angefüllt, sodann ihr Hals mit einer anderthalb Fuss langen, einen Zoll weiten Glasröhre in Verbindung gesetzt, und in diese letztere eine Reihe von klaren durchsichtigen Kalkspath-Stücken gebracht. Als hierauf die Retorte erwärmt und die wasserfreie Schwefelsäure über den kohlensauren Kalk getrieben ward, so erwartete ich nichts weniger, als letzteren aufbrausen und sein rhomboidales Gefüge allmählig in ein mehr tessularisches verwandeln zu sehen. Aber nichts von dem Allen. Die Stücke blieben klar, ruhig, unverändert, obgleich am Ende der Röhre die Dämpfe der Säure stark hervordrangen. Um den Dampfdruck etwas zu verstärken, wurde die Röhre fein ausgezogen, so dass die Dämpfe nur aus einer sehr engen Oeffnung hervorströmen konnten, sich also im Innern zuvor comprimiren mussten. Der Erfolg blieb derselbe. Wurde die Röhre abgekühlt, so setzte sich die Säure in derselben, und auch hie und da an den Kalkstückchen sternförmig krystallinisch an, ohne sie merklich anzugreifen; wurde die Röhre erhitzt, so war eben so wenig ein Angriff wahrzunehmen. Ich hätte können den Kalk zum Glühen bringen, aber alsdann hätte die Sache eine andere, hieher nicht passende Gestalt erhalten. Denn es würde der Kalk seine Kohlensäure verloren

haben, ein Fall, der unter den hier betrachteten Verhältnissen kaum in der Natur vorkommen möchte. Dann nämlich würden die Versuche von H. Rose (in *Poggend. Annal. Bd. XXXVIII. S.* 117) hier ihre Anwendung finden, wonach wasserfreie Schwefelsäure über zerriebene wasserfreie Kalkerde, die kalt erhalten wird, in Dampfform geleitet, von dieser nicht absorbirt wird, sondern sich auf derselben krystallinisch ansetzt. Ist aber die Kalkerde erhitzt, *jedoch nicht bis zum Glühen*, so wird die Säure ganz absorbirt.

Da der Kalkspath durch seine Cohäsion dem Eindringen der Dämpfe einen beträchtlichen Widerstand entgegen zu setzen schien, so wandte ich statt seiner, Kreide in Stükken und in Pulverform, dann auch gewöhnlichen Kalkstein an, ohne bemerkbare Wirkung. Nur bei dem Kreidepulver trat ein schwaches Aufbrausen ein, und bei Stücken von Marmor (schwärzlich-grauem, aus der Gegend von Blankenburg) zeigte sich das Besondere, dass sie nach dem Herausnehmen aus der Röhre mit vielen *lasurblauen* Punkten besetzt waren; wovon ich den Grund nicht ermitteln konnte. In Säuren lösten sie sich ohne Rückstand auf. — Fast alle Stücke von kohlensaurem Kalk, vorzüglich die mehr porösen, hatten etwas wasserfreie Schwefelsäure mechanisch eingesogen, und brausten deshalb mehr oder weniger stark auf, wenn sie in reines Wasser geworfen wurden.

Ich änderte nun den Versuch dahin ab, dass ich das erste Hydrat der Schwefelsäure, und dann auch solche Säure, die mit Wasser verdünnt worden, über dieselben Exemplare des kohlensauren Kalks in Dampfform streichen liess. Auch hier war keine auffallende Wirkung wahrzunehmen; doch zeigte sich, dass, in dem Maasse wie in der kälterem Röhre sich etwas von den Dämpfen verdichtete, sich nach und nach eine Hülle von schwefelsaurem Kalk um die Stücke bildete. Diese erhielt jedoch auch bei fortgesetztem Durchleiten keine beträchtliche Dicke, und wenn die Dämpfe am Niederschlagen, durch Erhitzen der Röhre, verhindert wurden, so war sie kaum zu bemerken.

Hiermit wäre also dargethan, dass die Bildung des schwefelsauren Kalks in dem Sinne, wie sie gewöhnlich aufgefasst wird, durch Umwandlung von Kalksteinlager vermöge dampfförmig aufgetriebener Schwefelsäure, nicht wohl geschehen konnte. Auch ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure von porösen kohlensaurem oder erhitztem Aetzkalk absorbirt, bei nachherigem Zutritt von Wasser den Gyps erzeugt habe, sehr

gering und die Bildung des Anhydrits bleibt dabei immer noch räthselhaft.

Wenn man also nicht behaupten will, dass das, was in unsern beschränkten chemischen Versuchen sich als unmöglich oder unwahrscheinlich erweist, keine Anwendung erlaube auf die grosse Werkstätte der Natur, wo in einer Reihe von Jahrhunderten, für die wir keine Zahl, durch bewegende Kräfte, für die wir kein Maass, unter einem Druck von Atmosphären und unter einem Gegendruck von Substanzen, von denen wir keine Vorstellung haben, das Unglaublichste und Ungeheuerste zu Stande kömmt, — so müssen wir annehmen, dass weitaus der meiste schwefelsaure Kalk eine ursprüngliche Bildung sey. Es hat zwar die Vorstellung etwas Auffallendes, dass solche Massen oxydirter Stoffe sich im Innern der Erde sollen gebildet haben. Aber könnten nicht die ursprünglichen Massen Schwefelcalcium gewesen seyn, welche durch Aufnahme von Luft und Wasser sich umgewandelt und eben dabei die Bedingungen und Erscheinungen ihres Emporhebens veranlasst haben?

Eine gewöhnliche Quelle der Gyps-Bildung ist das Zusammentreffen von schwefelsäurehaltigem Wasser mit kohlensaurem Kalk. So wie auf diesem Wege häufig in unsern Laboratorien Gyps entsteht, mag er auch in der Natur fortdauernd in vulkanischen Gegenden sich erzeugen. Bekannt sind die schwefelsäure-haltenden Seen in der Nähe theils thätiger, theils ausgebrannter Vulkane Asiens und Amerika's, und in Island soll diese Bildungsart des Gypses beständig im Gange seyn. (Siehe hierüber Bischof in *Schweigger's und Erdmann's Journal* 1832. *Heft XXII. S.* 238 *f.*). Kaum aber dürften auf diese Weise beträchtliche Massen zu Stande kommen, die krystallinische Durchbildung ist schwierig zu begreifen, und die Entstehung des Anhydrits gar nicht zu erklären. Noch mehr gilt dieses von der Annahme, dass in der Vorzeit die Hebung ganzer Gebürge dadurch bedingt worden sey. Neulich hat Fournal in seiner Beschreibung der Gesteine von *Corbières* an der Nordseite der Pyrenäen (in den *Mémoires de la Société geologique de France T. I. P. I. Nr. III. p.* 37 — 44) auf die enormen Massen von Fasergyps im dortigen Kalkstein aufmerksam gemacht. Er bringt nun seine Bildung mit der des Wacken- und Mandelsteinartigen Gesteins in Verbindung, indem er annimmt, dass bei seiner Erhebung mit Schwefelsäure angeschwängertes Wasser in die Höhe getrieben sey, durch dessen Einwirkung auf den Kalkstein der Gyps sich erzeugt habe. — Solche Annahmen sind immer

sehr problematisch, und die vorausgesetzten Ursachen stehen in keinem Verhältnisse zu den Wirkungen.

Häufig wird die Entstehung des Gypses theils an der Oberfläche der Erde, theils in ihrer Tiefe, so weit die Action der Atmosphäre reicht, durch die allmählige Zersetzung der Sulfuride, so wie vieler schwefelhaltiger organischer Stoffe bewirkt; noch häufiger durch die Kräfte chemischer Wahlverwandtschaft, indem die schwefelsauren Mittelsalze mit dem im Wasser gelösten Chlorcalcium oder saurem kohlensauren Kalk, bei bestimmten Temperaturen und beim Verdunsten Gyps erzeugen. Es lösen also die irdischen Quellen nicht blos schon vorhandenen Gyps auf, sondern sie bilden erst neuen aus den Bestandtheilen; was besonders von den Mineralquellen gilt. Auch das Meerwasser gehört in diese Kategorie. Neulich hat v. Bonsdorff durch langsames, fast jahrelanges Verdunsten von einer ansehnlichen Quantität Seewassers aus der Gegend von Helgoland, über Schwefelsäure in der Evaporations-Glocke, deutliche und zahlreiche Gyps-Krystalle erhalten. Er schliesst hieraus, dass diese allmählige, ohne Hitze vorgenommene Verdunstung keine Veränderung in der Beziehung der Bestandtheile des Seewassers hervorgebracht habe, dass also der Gyps sein ursprünglicher Bestandtheil sey. (S. *Poggend. Annal. der Physik Bd. XL.* 1.)

Diese Folgerung ist jedoch nur alsdann als richtig anzusehen, wenn durch einen Gegenversuch erwiesen wäre, dass eine im rechten Verhältnisse gemischte Auflösung von Chlor-Natrium, -Magnium, -Calcium und schwefelsaurer Bittererde bei dergleichen Evaporation *keine* Gyps-Krystalle gebe. Jedenfalls ist sicher anzunehmen, dass das Meerwasser, da wo es früher das jetzige Festland bedeckte, und wo es an seichten Stellen ruhig verdunsten konnte, nebst andern Rückständen auch viel Gyps abgesetzt habe. Hieraus ist das Vorkommen ganzer Straten loser Gyps-Krystalle in Thon- und Mergel-Schichten zu erklären, besonders an den Stellen, wo, wie an einigen Orten in der Nähe Braunschweigs, auch andere Spuren das ehemalige Vorhandenseyn seichter Meeres-Buchten andeuten.

Dritte Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Concentrirte rectificirte Schwefelsäure mit Salpetersäure verunreinigt.

Eine aus einer bedeutenden chemischen Fabrik bezogene concentr. rectificirte Schwefelsäure gab beim Verdünnen mit Wasser zur Darstellung officinell. *Acid. sulphuric. dilut*, einen deutlichen Geruch nach Salpetersäure zu erkennen, da hiernach sich vermuthen liess, dass die Säure mit Salpetersäure gebleicht sey und noch Salpetersäure enthalten konnte, so wurde eine Probe davon mit einer Indiglösung in rauchender Schwefelsäure versetzt, die auch sogleich entfärbt wurde. Eben so gab sich auch die Gegenwart der Salpetersäure zu erkennen, als in eine andere Probe der Schwefelsäure ein Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul gebracht wurde, durch die von dem Krystall ausgehenden rothen Dämpfe und den Geruch von Salpetrichtsäure. Von dem in die concentrirte Säure gebrachten Krystall nahm diese, von den Kanten und Ecken des Krystalls aus, eine violett purpurrothe Färbung an, die sich beim Umschütteln der ganzen Flüssigkeit mittheilte. Diese Färbung entsteht nur mit concentr. Schwefelsäure und hat darin ihren Grund, dass durch die Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf das Eisenoxydulsalz dem Salze Wasser entzogen, und das Oxydulsalz in Oxydsalz sich umändert durch die Einwirkung der Salpetersäure, und dann mit der Schwefelsäure diese eigenthümliche Färbung hervorbringt. Ein Beweis dafür war, dass, als man die Säure mit Wasser verdünnte, die rothe Färbung in eine dunkelbraune sich umänderte, und die mit Ammoniak neu-

tralisirte Auflösung mit Cyaneisenkalium Berlinerblau gab, und mit Schwefelcyankalium eine blutrothe Färbung, demnach Eisenoxyd anzeigte.

Br.

Erkennung von Nitraten.

So sehr wie das Narcotin nach Couerbe geeignet ist, Spuren von Salpetersäure in Schwefelsäure zu entdecken, eben so vortheihaft fand es auch Mialhe, das Narkotin zur Entdeckung von Nitraten anzuwenden. Man löst einige Gran Narkotin in einigen Tropfen Schwefelsäure auf, bringt die Auflösung in ein Uhrglas, und darauf etwas von dem zu prüfendenSalz. Ist ein Nitrat vorhanden, so werden in der Auflösung mehr oder weniger intensiv rothe Zonen entstehen. Man kann noch $\frac{1}{1000}$ eines salpeters. Salzes auf diese Weise in dem Gemenge erkennen. Zu bemerken ist, dass Chlorate und andere oxydirend wirkende Salzverbindungen die nämliche Erscheinung bewirken.

Literarische Anzeige.

Bei von Mösle's Wittwe et Braumüller in Wien ist erschienen:

Supplement zur Chemie von Meifsner, Berzelius, Mitscherlich u. a.

P. T. Meifsner's

chemische Aequivalenten- oder Atomenlehre,

zum Gebrauch für Chemiker, Pharmaceuten und Techniker gemeinfasslich dargestellt.

Zwei Bände. 46 Bogen stark. Preis beider Bände 2 fl. C. M.

Der rühmlich bekannte Herr Verfasser liefert hier dem Publicum eine Aequivalenten- und Atomenlehre, wie die Literatur noch keine besitzt. Sie hält nämlich die richtige Mitte zwischen allzugrosser Weitläuftigkeit und der den Lernenden ebenso gefährlichen Kürze.

Durch die lichtvolle Darstellung dieser für den Anfänger, ja selbst für den ergrauten Chemiker so schwierigen Lehre ist ein abermaliger Beweis geliefert, wie es möglich ist, auch die dunkelste und schwerste Wissenschaft dem Lernenden zu erleichtern, zu entwirren und Lust und Liebe hervorzurufen, auf der betretenen Bahn weiter fortzuschreiten.

Der Leser findet hier zuerst die Entwickelung der Atomen- und Aequivalentenlehre, welche der Verfasser mit der ihm eigenthümlichen Klarheit und Einfachheit behandelt, die allen seinen Werken einen gleich leichten Eingang bei den Layen und dem tiefen Denker verschafft haben. Wir finden hier diese Lehre von ihrer ersten Entwicklungsperiode an durch alle Epochen ihres Steigens abgehandelt bis zu dem glänzenden Zeitpunct, wo sie durch Berzelius ihre Höhe erreichte. Das Bestreben des

Verfassers, die Lehre so viel als möglich zu vereinfachen, liess ihm, vorzüglich nach Dalton's Grundsätzen, alle gebrochenen Zahlen vermeiden, und um es für Jeden brauchbar zu machen, finden wir seine Ideen über diese Wissenschaft mit denen von Berzelius anschaulich zusammengestellt. Daher ist diess Buch sowohl für diejenigen, welche die Chemie des Berzelius als die des Verfassers besitzen, brauchbar, und wir können die Atomen- und Aequivalentenlehre Meiſsner's mit Fug und Recht einen Supplement und Ergänzungsband zu den Chemien von Meiſsner, Berzelius u. a. m. nennen.

Um das Werk für den unbemittelten Chemiker und Pharmaceuten käuflich zu machen, hat die Verlagshandlung den Preis so unglaublich billig gestellt.

ARCHIV
DER PHARMACIE,
eine Zeitschrift
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Funfzehnten Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie.

Ueber das Cocin und die Cocinsäure;

von
Rudolph Brandes.

Ich habe bei meiner früheren Untersuchung über die Cocosnuss den darin enthaltenen Talg als eine eigenthümliche Art des Stearins unterschieden, und die Säure, die derselbe durch Saponifikation liefert, als eine eigenthümliche erkannt. Die neue Talgart bezeichne ich mit dem Namen *Cocin*, und die Säure mit den Namen *Cocinsäure* oder *Cocostalgsäure*.

Die klassischen Arbeiten Chevreul's über die fetten Körper haben die Natur, und namentlich die chemischen Beschaffenheiten derselben so sehr aufgeklärt, dass die Untersuchungen dieses ausgezeichneten Gelehrten darüber das Fundament gewissermassen bilden, welches den folgenden Arbeiten über diese Substanzen zur Stütze dient.

Durch die Sonderung der Fette in an Consistenz und Schmelzbarkeit wesentlich verschiedene Bestandtheile, Stearin, Margarin und Elain, haben sich neue Gründe ergeben,

für die zwar in vieler Hinsicht sehr ähnlichen, aber doch in ihren physischen Eigenschaften selbst sehr verschiedenen einzelnen Arten dieser in so manchem Betracht so nützlichen und wichtigen Körperklasse.

Aber nicht nur die Unterscheidung dieser näheren Bestandtheile der Fette ist die Frucht der Arbeiten jenes Chemikers gewesen, sondern in verschiedenen Fettarten sind noch andere eigenthümliche Bestandtheile aufgefunden worden, die von jenen Haupttypen mehr oder weniger sich entfernen. Ausserdem ist durch diese Untersuchungen eine Reihe Säuren entdeckt worden, die bei dem Process der Seifenbildung entstehen, die nach den ihnen zu Grunde liegenden Bestandtheilen der Fette eigenthümliche Erscheinungen darbieten, sowohl in ihren Eigenschaften als in ihren Zusammensetzungsverhältnissen.

Nach dem vorhandenen Zustande unserer Kenntnisse über die Fette lässt sich erwarten, dass die bis jetzt ununtersucht gebliebenen noch neue Eigenthümlichkeiten zeigen werden, die uns in den Stand setzen, ihre physischen Unterschiede aufzuklären.

Es wird also nöthig seyn für die Erweiterung unserer Kenntnisse über diese wichtige Körperklasse, die noch nicht untersuchten Fettarten einer speciellen Untersuchung zu unterwerfen, um daraus zu entnehmen, wie weit sie von den Haupttypen der fetten Körper abweichen oder mit ihnen übereinstimmen. Die Arbeiten der Herren Braconnot, Bussy, Le-Canu, Boudet, Guibourt u. a. haben bewiesen, dass hier noch viele Verhältnisse zu lösen sind, und die verschiedenen Fette bei einer speciellen Untersuchung unerwartete neue Resultate darbieten können.

Die nachfolgende Arbeit über das Fett der Cocosnuss ist in der Absicht unternommen worden, einen kleinen Beitrag hierzu abzugeben. Wegen der Benutzung, die die Co-

cosseife in den letzten Jahren gefunden hat, hat sie auch zugleich noch ein praktisches Interesse.

I.
Vom Cocostalg.

Unter den Bestandtheilen der Cocosnuss, dieser vielen Völkern in so mancher Hinsicht höchst nützlichen Frucht, von deren verschiedenen Theilen und Hüllen ich im Archiv I. Reihe Bd. XXXII u. XXXIII. eine Reihe Analysen mitgetheilt habe, macht der Talg ohnstreitig den wichtigsten und nützlichsten Bestandtheil aus. Je nach dem Grade der Reife enthalten die Cocosnüsse sehr verschiedene Mengen davon; in jungen Nüssen habe ich oft nur ein Loth Talg gefunden, während eine ausgewachsene Nuss ein Viertelpfund und darüber enthalten kann. In einer ausgewachsenen Nuss macht das Fett ein Viertel bis die Hälfte des Gewichts des die Nuss inwendig auskleidenden Albumens aus.

Das Fett der Cocosnuss hat eine talgartige Beschaffenheit, indess besteht es, wie die übrigen Fette, aus einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen ölartigen, und aus einem festen talgartigen Bestandtheil. Letzter macht die Hauptmasse des Cocosfettes aus; er beträgt acht bis zehn mal so viel als der flüssige Bestandtheil. Meine Untersuchungen beziehen sich auf diesen festen Bestandtheil.

Darstellung des Cocins.

Zur Darstellung des Cocins wird das aus der Nuss aufgelöste Albumen in Stücken zerschnitten und mit Alkohol von 95$\frac{0}{0}$ ausgekocht. Man giesst die Flüssigkeit heiss ab und überlässt sie dem Erkalten, worauf der Talg nach und nach auskrystallisirt. Man wiederholt diese Ausziehung so oft, bis die Kernmasse erschöpft ist. Aus der vom ausgeschie-

denen Talg abgegossenen und durch Abdestilliren concentrirten Flüssigkeit erhält man noch einen kleinen Theil Talg. In der zuletzt hinterbliebenen Flüssigkeit befindet sich das Oel mit den in Alkohol löslichen Bestandtheilen der Kernmasse. Der Talg hält noch etwas Oel zurück, man reinigt ihn davon durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und Umkrystallisiren, und endlich durch mehrmaliges Pressen zwischen Druckpapier, bis dieses dadurch keinen Fettfleck mehr bekommt.

Die Darstellung des Cocostalgs lässt sich auch vereinfachen, wenn man die Kernmasse auspresst. Zu dem Ende wird dieselbe in Würfelchen geschnitten und mässiger Wärme ausgesetzt, wodurch sie zusammenschrumpft und ihren Wassergehalt verliert, und dann zwischen mässig erwärmten Platten (50°) ausgepresst. Das ausgepresste Fett erstarrt nach einiger Zeit zu einem festen Kuchen, woraus das reine Cocin durch Auflösen in Alkohol, Umkrystallisiren, Pressen u. s. w. in reinem Zustande dargestellt wird.

Durch Auskochen der Kernmasse mit Wasser lässt sich nur wenig Talg aus derselben abscheiden.

Eigenschaften des Cocins.

Im gepressten Zustande bildet das Cocin eine schneeweisse schimmernde, blättrig krystallinische, dem Wallrath im Aeussern ähnliche Masse. Aus seinen Auflösungen in Alkohol krystallisirt es in kleinen nadelförmigen, verzweigten und strahlig gruppirten Prismen. Ich habe bei vielfachen Darstellungen des Cocins keine so grosse Krystalle erhalten, dass ich deren Form hätte genau bestimmen können.

Das spec. Gew. des reinsten Cocins fand ich bei + 8° C. = 0,925.

Das Cocin ist sehr leicht schmelzbar, schon die Handwärme reicht hin, dasselbe völlig flüssig zu machen. Bei 18 bis

20° C. wird es weich und nimmt eine schmierige Beschaffenheit an. Bei 24 bis 25° C. is es völlig flüssig, dabei farblos und undurchsichtig.

Lässt man zu 30 bis 40° C. erhitztes Cocin erkalten, während ein Thermometer darin steht, so bemerkt man, wenn letztes auf 24° C. gesunken ist, dass auf der Oberfläche des Cocins eine krystallinische Haut sich bildet; indess bleibt fast die ganze Masse noch bei 22 bis 21° C. flüssig. Bei diesem Punkte aber fängt sie an zu erstarren, und in demselben Augenblick wird auch wieder Wärme frei, wodurch das Thermometer constant um 1° C. steigt. Die Masse zeigt nun nichts flüssiges mehr; sie ist durch und durch fest.

Angezündet brennt das Cocin mit heller Flamme.

In einer Retorte erhitzt, kömmt es zum Kochen, es gehen dann dichte weisse Dämpfe über, die sich wie Mehl im Recipienten anlegen. Der flüssige Rückstand in der Retorte ist in diesem ersten Stadium der Destillation nur wenig gefärbt. Das erste Produkt der Destillation hat alle Eigenschaften einer Säure, die derjenigen gleich ist, welche man durch die Verseifung des Cocins erhält. Bei fernerem Erhitzen wird der Rückstand in der Retorte braun, verdickt sich theerartig, wird schwarz und etwas Kohle bleibt zurück. Die Produkte des zweiten Stadiums der trocknen Destillation des Cocins unterscheiden sich wesentlich von dem ersten. Die Dämpfe werden dichter, erfordern eine stärkere Hitze zum Uebertreiben, so dass man sie wie dichte Nebel aus der Retorte in den Recipienten giessen kann, wo sie sogleich zu einer körnigen krystallinischen Masse erstarren. Man unterscheidet bald, wenn die Entwicklung dieses zweiten Produkts der trocknen Destillation beginnt, nicht nur durch den höheren Hitzgrad, den man zur Destillation anwenden muss, sondern auch durch die dichtere Beschaffenheit und das orangefarbene Ansehn der Dämpfe

welches von mit übergehendem Brenzöle herrührt, das anfangs gelblich, dann röthlich und zuletzt schwarzbraun theerartig aussieht.

Die ersten Produkte der trocknen Destillation sind von einem äusserst scharfen penetranten meerrettigartigen Geruch begleitet. Wenn man diese Masse einer Rectification unterwirft, und in verschiedenen Portionen abnimmt, so erhält man anfangs ein flüssiges Oel und später eine erstarrende Masse, die, wie ich bereits oben anführte, Cocinsäure ist. Das Oel lässt sich durch mehrmalige Rectificationen farblos und wasserklar darstellen.

Das scharfe Oel reagirte schwach sauer, es blieb deshalb mit Wasser und kohlensaurem Kalk einige Tage in Berührung, wurde dann abgegossen, mit Chlorcalcium geschüttelt, und einige Zeit stehen gelassen, darauf rectificirt und das Destillat in verschiedenen Portionen abgenommen. Bei diesen Destillationen muss man besonders auf eine starke Abkühlung des Recipienten sehen, weil sonst das scharfe Oel als Dampf entweicht. Die letzten Portionen des Rectificats besitzen keinen merklich scharfen Geruch mehr. Durch wiederholte Rectificationen der beiden ersten Portionen des Destillats, die den scharfen Geruch besassen, erhielt man endlich ein farbloses wasserklares Oel, von einem so scharfen Geruch, wie das concentrirteste Senfwasser, dass derselselbe nicht zu ertragen war.

Durch diese Rectificationen sank das spec. Gewicht von 0,7892 endlich zu 0,781, also einer der leichtesten flüssigen Körper. Die letzten Theile der Rectificationen waren gelblich und bräunlich gefärbt, und setzten kleine körnigte und blättrige Krystalle ab. Die ersten, mehrmals rectificirten, völlig wasserklaren verdampften an der Luft unter Verbreitung des unerträglich scharfen Geruchs vollständig, wie Aether.

Ein Theil des scharfen Oels wurde mit Wasser destillirt, und das Destillat in mehren Portionen aufgefangen, Nr. 1. enthielt auf dem Wasser schwimmendes scharfes Oel, Nr. 2. etwas weniger scharf riechendes Oel, Nr. 3. roch sehr unbedeutend, und Nr. 4. besass den scharfen Geruch gar nicht.

Der Rückstand in der Retorte, welcher aus Wasser bestand, unter welchem eine dunkel gefärbte Substanz abgelagert war, hatte nicht im mindesten mehr den scharfen Geruch. Die Portion Nr. 1. wurde wieder mit Wasser rectificirt und zerfiel wieder in ein zuerst übergehendes scharfes Oel, und das letzte war wieder ohne scharfen Geruch.

Das scharfe Oel löst sich in Wasser nicht auf, merkwürdig aber ist, dass es durch Schütteln mit Wasser seinen scharfen Geruch völlig einbüsst. Das Wasser reagirt dann schwach sauer. Wird aber das Oel mit dem Wasser wieder destillirt, so hat erstes seinen scharfen Geruch völlig wieder erhalten.

Ein Theil des scharfen Oels wurde mit Wasser geschüttelt, bis der scharfe Geruch völlig verschwunden war, dann Aetznatron zugesetzt und darauf destillirt. Der erste Theil des Destillats, die grösseste Menge des Oels enthaltend, zeigte kaum eine Spur von scharfem Geruch, der folgende Theil roch gar nicht mehr, der Rückstand in der Retorte wurde mit Phosphorsäure gesättigt und dann weiter destillirt. Es ging ein wasserklares, weder scharf riechendes noch sauer reagirendes Destillat über. In dem gelblich gefärbten Rückstande in der Retorte schwammen einzelne gelbliche Flocken.

In absolutem und gewöhnlichem *Aether* löst sich das Oel leicht, in mehr wasserhaltigem nicht. In starkem *Alkohol* ist es löslich, auf Alkohol von 75 % schwimmt es, ohne dass sich merklich etwas auflöst.

In *Kalilauge* und *Ammoniakflüssigkeit* löst sich das Oel nicht auf, verliert aber dadurch seinen scharfen Geruch.

Durch concentrirte *Schwefelsäure* wird es nach und nach zum Theil zersetzt und in eine harzige Substanz verwandelt, die von Alkohol von 75 $\frac{0}{0}$ nur in der Wärme aufgenommen wird.

Die nach dem scharfen Oele zunächst übergegangenen Portionen der Rectificate wurden mit kaust. Kali geschüttelt, dann mit rectificirtem Weingeist, und dieser nach einiger Zeit abgegossen, das Oel mit Wasser ausgewaschen, destillirt, das Destillat mit Chlorcalium in Berührung gebracht, und dann rectificirt. Die erste Hälfte des Rectificats hatte ein spec. Gew. von 0,710 bis + 8° C. Aus einer kleinen Flasche, worin 1 Gramm. sich befand, waren in 2 Stunden 0,03 Gramm. verdunstet. Dieses Oel machte auf Papier einen Fleck, der nach einiger Zeit wieder verschwand, war farblos durchsichtig, breitete sich auf Glas und Porcellan leicht aus. Die letzte Hälfte des Rectificats war ebenfalls farblos und wasserhell, hatte aber ein spec. Gewicht von 0,740.

Diese Rectificate wurden zusammen mit concentr. Schwefelsäure geschüttelt, es bildete sich eine dunkelrothe Masse, von welcher das Oel abgegossen und noch ein paarmal mit Schwefelsäure behandelt wurde. Das Oel wurde dann mit Kalilauge geschüttelt, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium hingestellt und rectificirt. Die erste Hälfte des Rectificats hatte ein spec. Gew. von 0,732, die andere von 0,715. Schwefelsäure färbte sich jetzt nicht mehr damit.

Dieses Oel besass nicht den mindesten scharfen Geruch; ein Tropfen auf die Handfläche gegossen, verdunstete bald, ein Gefühl von Kälte erregend. Von *absolutem Aether* wurde es leicht aufgenommen; in der dreifachen Menge *absoluten Alkohol* löste es sich völlig auf, setzte man der Auflösung Alkohol von 75 $\frac{0}{0}$ zu, so schied sich ein grosser Theil des Oels wieder aus. *Kalium* behielt darin seine me-

tallische Oberfläche unverändert. *Weisses Wachs* wurde bei sehr schwachem Erwärmen darin aufgelöst, und schied sich beim Erkalten als ein feiner körniger Niederschlag ab, ähnlich wie beim Aether. *Talg* wurde bei gelindem Erwärmen darin aufgelöst; *Mandelöl* und *Terpentinöl* vermischten sich vollständig damit. *Talgsäure* löste sich bei gelinder Wärme reichlich darin auf, und die Lösung gestand beim Erkalten zu einer dicklichen Gallerte. *Benzoesäure* wurde in der Wärme davon aufgelöst, *Bernsteinsäure* aber nicht. *Salzsäure* zeigte keine Wirkung darauf, auch *Salpetersäure* nicht in der Kälte, beim Erhitzen aber fand eine rasche Zersetzung statt. Dieses Oel ist sonach *Eupion.*

Die feste krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Cocostalgs im zweiten Stadium erhalten wird, kann durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkalten in schneeweissen schuppigten Krystallen erhalten werden, zeigt getrocknet einen schwachen Perlmutterglanz, und ist leicht wie Magnesia. Auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, macht sie dasselbe roth. *Wasser* wirkt nicht darauf. *Ammoniak* und *kohlensaures Natron* nehmen eine geringe Menge auf, und letztes unter Entweichen von etwas Kohlensäure. *Kaustisches Kali* wirkt ähnlich; dieselbe Portion der Substanz wurde mehrmals damit behandelt, und in der Alkaliauflösung wurde durch Sättigen mit Säure eine flockige Trübung bewirkt. Der in Alkali ungelöst gebliebene Theil wurde durch Alkohol in der Wärme aufgelöst, und durch Erkalten in schönen weissen perlmutterglänzenden schuppigen Krystallen erhalten, die sich wie *Paraffin verhielten.*

Was das oben bemerkte scharfe Oel anbetrifft, so habe ich den Rest, den ich davon besass, bei Gelegenheit der Versammlung der Naturforscher in Bonn, Herrn Berzelius übergeben, von dem penetranten Geruch dieses Oels haben

sich mehre der damals anwesenden Chemiker überzeugt, und Herr Dr. Gregory erzählte mir, dass er ein ähnliches scharfes Oel als Produkt der trocknen Destillation des Kautschucks erhalten habe. Ich habe eine Menge fetter Körper in dieser Beziehung untersucht und habe bei allen dasselbe scharfe Oel erhalten. Man bekommt aber nur äusserst wenig davon, und durch die vielfachen Rectifikationen, denen man es unterwerfen muss, wird die Ausbeute noch mehr verringert. Ich habe dieses Oel wegen seiner Schärfe damals *Acrol* genannt. Bemerken muss ich aber, dass es mir nach neueren Erfahrungen scheint, dass der scharfe Stoff nicht das Oel selbst ist, sondern dass dieser ein besonderer flüchtiger Stoff zu seyn scheint, der vielleicht mit Aldehyd in Beziehung steht, und dass er nur in dem Oele aufgelöst, aber sehr flüchtig ist. Ein Gläschen mit *Acrol*, mit eingeriebenem Glasstöpsel verschlossen, hatte nach einigen Jahren fast allen Geruch eingebüsst, und das rückständige wasserhelle Oel verhielt sich wesentlich wie Eupion. Nicht nur den scharfen Stoff habe ich bei der Destillation vieler anderer Fette erhalten, sondern auch die übrigen hier erwähnten. Der Gegenstand verdient aber eine ausführliche Untersuchung. Wie dem auch sey, es lässt sich aus dem Vorstehenden folgern, dass man bei der trocknen Destillation des Cocostalgs erhält:

Cocinsäure,
einen scharfen Stoff (*Acrol*),
Eupion,
Paraffin,
eine feste Säure, die noch näher zu bestimmen ist (Thenardsche Fettsäure?).

Ich kehre jetzt zu den übrigen Eigenschaften des Cocins zurück.

In *absolutem Aether* löst sich das Cocin sehr leicht, von

gewöhnlichem Aether aber erfordert es gegen 80 Theile zur Auflösung.

Absoluter Alkohol zeigt bei einer Temp. von 5° C. wenig Wirkung auf das Cocin, beim Erwärmen aber löste er viel davon auf. 1 Th. Cocin erfordert bei 44° C. 8 Th., bei 20° C. aber 24 Th. absol. Alkohol. In *Alkohol von* 75 % ist das Cocin weit weniger löslich; 1 Th. Cocin erfordert davon bei 55° C. 120 Theile, und bei 15° C. gegen 170 Theile.

Mit warmen *Terpentinöl* und *Mandelöl* vermischt das Cocin sich sehr leicht.

II.

Von der Cocinsäure.

Die eigenthümlichen Eigenschaften des Cocostalgs bewogen mich, zu untersuchen, ob derselbe beim Verseifungsprocess eine von den übrigen Talgfetten abweichende Säure bilde, und ob dieselbe vielleicht mit derjenigen identisch seyn könnte, die ich in der Cocosnussschale, als schon gebildet vorhanden, früher gefunden hatte. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, dass es sich also verhält.

Reiner Cocostalg wurde mit der hinreichenden Menge Aetzkaliflüssigkeit zur Bewirkung einer klaren Auflösung gekocht, diese mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die gebildete Talgsäure schied sich durch die bei der Zersetzung entstandenen Wärme als eine dickflüssige Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus, die nach dem Erkalten gestand, und nach öfterm Auswaschen und Umschmelzen mit heissem Wasser als ein weisser Kuchen erschien.

Da es bekanntlich sehr schwer hält, Stearin völlig von allem Elain durch Auflösen, Krystallisiren und Pressen zu befreien, und deshalb beim Cocin, und somit auch bei der Cocinsäure leicht eine Spur von Oel und Oelsäure verbleiben

kann, so habe ich bei Darstellung der reinen Säure die Cocostalgsäure stets in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und dann mit Chlorcalcium gefällt, den cocinsauren Kalk mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und hierauf mit Alkohol ausgekocht, welcher beim Erkalten eine geringe Menge eines krystallinischen Pulvers absetzte. Die Ablagerung eines solchen Niederschlages erfolgte selbst noch in der vierten Auskochung, und dem Anschein nach nicht weniger reichlich als in der ersten. Dieses Verhalten musste zu der Vermuthung führen, dass der cocinsaure Kalk in Alkohol etwas auflöslich sey, was sich auch in einem desfalls angestellten Versuche erwies, wo eine bestimmte Menge cocinsaurer Kalk in vielen heissem Alkohol nach und nach völlig aufgelöst wurde. Der mit Alkohol einigemal ausgekochte cocinsaure Kalk wurde mit Wasser vermengt und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; die abgeschiedene Säure durch mehrmaliges Umschmelzen mit warmen Wasser und endlich durch Auflösen in Alkohol und Verdampfen völlig gereinigt.

Eigenschaften der Cocinsäure.

Im reinsten Zustande ist die Cocinsäure völlig weiss. So erhält man sie indess nur durch öfters Auflösen und Auswaschen, in Masse oder zu einem Kuchen geschmolzen behält sie leicht einen Stich ins Gelblichweisse. Von dem Kuchen abgeschabte Späne erscheinen aber völlig weiss, und bei niedriger Temperatur zerrieben, bildet sie auch ein weisses Pulver.

In der talgartigen Masse, wie man die Säure gewöhnlich erhält, bemerkt man keine Krystallisation. Ist die Erstarrung der geschmolzenen Säure indess sehr allmälig erfolgt, so nimmt man auf der Oberfläche eine Neigung zur regelmässigen Bildung wahr, Anlage zu kleinen prismatischen Krystallen. Unter gewissen Umständen aber habe ich die Cocostalgsäure wirklich krystallisirt erhalten. Wenn

man nämlich eine concentrirte Auflösung der Säure in absolutem Alkohol dem freiwilligen Verdunsten überlässt, so nimmt die Masse, wenn sie fast allen Alkohol verloren hat, eine dickliche Beschaffenheit an, und man erkennt darin deutlich eine krystallinische Bildung. Bringt man von dieser dicklichen Masse etwas in ein Glasröhrchen, und übergiesst sie mit wenig schwachem Alkohol, so fällt sie zu feinen prismatischen Krystallen auseinander.

Aus der Auflösung in Aether scheidet sich die Cocinsäure beim freiwilligen Verdunsten als eine compakte Masse, auf deren Oberfläche man häufig eine feinkörnigte Absonderung wahrnimmt.

In der Erwartung, durch eine allmälige Verdichtung der dampfförmigen Säure eine deutlichere Krystallisation zu erhalten, brachte ich etwas der Säure in ein kleines Kölbchen, das mittelst eines durchbohrten Korks mit einer Glasröhre in Verbindung stand, die durch eine andere weitere Röhre ging, den Zwischenraum füllt man nach Erforderniss mit Wasser aus. Die nebenstehende Figur verdeutlicht diesen kleinen Sublimationsapparat. Als nach Erhitzen der Säure die Dämpfe in die Röhre traten, verdichteten sie sich daselbst, doch ohne deutliche Spuren von Krystallisation. Die Säure hatte sich in der Röhre theils in rundlichen rosettenartigen Zusammenhäufungen angesetzt, wie sich solche mitunter auf der geschmolzenen und wieder erstarrten Säure finden, theils in feinkörnigten Gruppirungen.

Die Cocinsäure ist sehr leicht schmelzbar. Schon in der Handwärme beginnt sie zu fliessen. Bei 20° C. ist sie sehr weich, und wird dann nach und nach dickflüssig; bei 25° ist sie ziemlich dünnflüssig; bei 26° bildet sie eine farblose durchsichtige Flüssigkeit. Hat man die Säure zu 30° C.

und darüber erhitzt, und lässt sie dem Erkalten ausgesetzt, während ein Thermometer hineintaucht, so beobachtet man, dass die Säure gleich unter 25° C. anfängt zu erstarren, bei 24° ist sie mit einer geronnenen Oberfläche bedeckt, bei 23,5° ist sie wieder völlig fest. Bei niedrigen Temperaturen, beim Gefrierpunkt und 5 bis 8° über denselben, ist sie so hart, dass sie sich pulvern lässt.

Beim Erhitzen auf Platinblech kömmt sie schnell in durchsichtigen Fluss, verdampft in dicken weissen Dämpfen, die sich entzünden, mit heller Flamme brennen, eine unbedeutende Menge einer bräunlichen Masse bleibt zurück, die bei fernerem Erhitzen sich verkohlt; die hinterbliebene Spur von Kohle wird völlig verzehrt.

Beim Erhitzen der Cocinsäure in einem offenen Gefässe steigen bei 108 bis 110° C. feine Nebel darin auf, die bei 120 bis 130° sich sehr vermehren; die Säure verdampft dann ruhig; bei höheren Temperaturen, 180 bis 200° C., färbt sie sich bräunlich, verdampft nicht mehr unzersetzt, denn die Dämpfe, welche sie bei dieser Temp. entwickelt, nehmen eine bräunlich gelbe Farbe an, sind scharf und reizen zum Husten. Sie kocht noch nicht bei 230° C.

Wird die Säure in einer Retorte, die mit Kochsalz gesättigtes Wasser enthält, erhitzt, so bemerkt man auf dem übergegangenen Wasser Oeltröpfchen schwimmen, die sich beim Erkalten verdichten und reine Cocinsäure sind. Wenn man aber die Säure für sich in einer Retorte erhitzt, die in einem Bade von Chlorcalciumlösung steht von 104° C. Temp., so kann man sie stundenlang in dieser Temp. erhalten, es findet kein Ueberdestilliren von Dämpfen statt, nur oben in der Wölbung des Retörtchens bemerkt man einige Tröpfchen der Säure, die beim Erkalten wieder erstarren.

Wird die Cocostalgsäure einer trocknen Destillation unterworfen, so gehen erst weisse Dämpfe über, die sich bei

fortschreitender Hitze vermehren, und wie ein Strom feinen Mehls in den Recipienten fallen. Die Säure kommt dann ins Sieden, und wird besonders bei diesem Zeitpunkte zum Theil zersetzt. Die übergehenden Dämpfe sind nicht mehr weiss, sondern gelblich und zuletzt bräunlich, sie sind dann dick und nur durch starkes Erhitzen überzutreiben. Der Rückstand der Säure bräunt sich mehr und mehr, zuletzt bleibt eine unbedeutende Menge Kohle zurück. Nimmt man die Produkte der trocknen Destillation in verschiedenen Zeiträumen ab, so findet man, dass die ersten Destillate, und zwar der grösste Theil der Destillate überhaupt, zu einem völlig weissen Kuchen erstarrt ist, der Cocinsäure ist, die spätern Destillate erstarren zu einer weichen gelblichen, hernach bräunlichen Masse, aus welcher man einen festen krystallinischen Körper und ein völlig wasserklares durchdringend scharf riechendes flüchtiges Oel abscheiden kann, wie bei der trocknen Destillation des Cocostalgs.

Die Cocinsäure ist geruchlos, beim Erhitzen hat sie einen fettartigen, etwas scharfen Geruch. Auf die Zunge gebracht zerfliesst sie sogleich, und ist anfangs milde wie Cacaobutter, nachher bemerkt man einen etwas stechenden und wenig scharfen Geschmack.

Lackmuspapier wird in der Kälte von der starren Cocinsäure nicht merklich geröthet; in der Wärme aber, wenn die Säure flüssig geworden ist, ist dieses der Fall.

Auch die Auflösung der Säure in Weingeist röthet Lackmuspapier.

Ich habe nicht gefunden, dass die Cocinsäure in *Wasser* löslich ist.

In *absolutem Alkohol* und in *absolutem Aether* ist sie sehr löslich. Bei einer Temp. von 10° C. wird sie in allen Verhältnissen davon aufgenommen. Selbst in *gewöhnlichem Aether* und in *Alkohol von* 75 % ist sie so löslich, dass ich

bei 10° C. die sechsfache Menge ihres Gewichts an Cocostalgsäure und noch mehr in diesen Flüssigkeiten auflösen konnte. Das Volumen der Auflösung vermehrte sich entsprechend durch neue hinzugesetzte Portionen von Säure; es trat aber keine Erstarrung ein, obwohl die Röhren, in welchen diese Versuche angestellt wurden, in kaltem Wasser standen.

Bei niedrigeren Temperaturen findet indess die Auflöslichkeit der Cocinsäure auch in absolutem Alkohol eine Gränze, wie folgende Beobachtung zeigt. Aus einer sehr concentrirten Auflösung von Cocostalgsäure in absolutem Alkohol, die im Februar bei einer Temp. von 0 bis + 3° C. und niedriger im Laboratorio stand, hatte ein Theil Cocinsäure in kleinen körnigt zusammengehäuften Krystallen sich abgeschieden. Ich benutzte dieses, um über die Auflöslichkeit der Cocinsäure in absolutem Alkohol bei jener niedrigeren Temperatur eine Bestimmung zu erhalten. Die über der ausgeschiedenen Säure stehende Flüssigkeit wurde abgegossen und ein Theil derselben verdunstet. 27,7 Gramm. der Auflösung hinterliessen 15,7 Grammen Säure. 1 Theil Cocinsäure erfordert also selbst bei jener niedrigen Temperatur nur 0,77 Theile absoluten Alkohol zur Auflösung.

Die Cocinsäüre theilt die Eigenschaften der übrigen Säuren, mit den Basen eine Reihe von Salzen zu bilden. Sie kömmt darin mit der Talgsäure, Margarinsäure und den übrigen Fettsäuran überein, dass sie in diesen in einem andern Zustande enthalten ist, als in ihrem freien Zustande. Die freie Säure unterscheidet sich nämlich von der in den cocinsauren Salzen enthaltenen dadurch, dass sie eine Quantität Wasser enthält, welche zu ihrem Bestande als freie Säure wesentlich ist, und die sie nicht durch Austrocknen verliert, wohl aber in ihren Salzen, wenn diese entwässert werden. Ich werde bei einigen Analysen der

cocostalgsauren Salze die Ermittlung dieser Verhältnisse näher angeben.

III.

Cocinsaure oder cocostalgsaure Salze.

Die cocinsauren Salze sind den talgsauren und margarinsauren Salzen sehr ähnlich, wie sich dieses aus dem Folgenden ergeben wird, und aus der Aehnlichkeit der Cocinsäure mit der Talgsäure und Margarinsäure im Voraus sich erwarten lässt.

Cocinsaures Ammoniak.

Wird Cocinsäure über Quecksilber mit Ammoniakgas abgesperrt, so wird letzteres davon absorbirt.

Wenn man die Säure mit Ammoniakflüssigkeit schüttelt, so wird sie beim Ueberschuss der letztern und bei mittler Temperatur, wenn die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, völlig aufgelöst.

Die filtrirte Auflösung ist wasserklar. Beim Verdunsten in mässiger Wärme hinterlässt sie eine weisse Masse, worin man keine Krystallisation wahrnehmen kann.

Wasser wirkt schon in der Kälte auf diese Seife, doch entsteht keine völlige Auflösung mehr, und wenn man viel Wasser anwendet, so scheiden sich leichte weisse Flocken ab. Die abfiltrirte Auflösung entwickelt durch Kali Ammoniak, und Säuren schlagen Cocinsäure daraus nieder.

Aether und Alkohol lösen das cocinsaure Ammoniak leicht auf, auch Weingeist von 60 % wirkt auflösend darauf.

Wenn eine helle Auflösung der Cocinsäure in Ammoniakflüssigkeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt ist, — 2 bis + 5° C., so wird sie nach kurzer Zeit trübe und es bilden sich nach und nach kleine perlglänzende kurze pris-

matische Krystalle darin. Wird die Flüssigkeit auch erst nach mehren Tagen abfiltrirt, so scheiden sich in der abfiltrirten alkalisch reagirenden Auflösung fortwährend neue Krystalle aus. Die davon abfiltrirte helle Flüssigkeit wird durch Zusatz von vielem Wasser stark getrübt, und beim Schütteln bilden sich darin, bei auffallendem Lichte perl- oder seidenglänzende, Wellen.

Ist das Ammoniaksalz einige Tage auf dem Filter der Luft ausgesetzt gewesen, so reagirt es nicht alkalisch, auch nicht augenblicklich sauer, wenn es aber angefeuchtet einige Zeit auf Lackmuspapier gelegen hat, so ist dieses schwach geröthet. Das krystallisirte saure Salz besitzt einen anfangs milden, nachher scharfen Geschmack, wie die Säure. Mit kaltem Wasser angerührt zerfällt es zu kleinen perlglänzenden Krystallen. In warmen Wasser löst es sich völlig auf, und diese Auflösung wird durch Zusatz von viel kaltem Wasser nur wenig getrübt, erst nach längerer Zeit nimmt die Trübung etwas zu. Wird die Auflösung des Salzes in warmen Wasser einige Zeit gekocht, so wird sie trübe, es entweicht noch Ammoniak, und die Auflösung reagirt schwach sauer.

Schon in mässiger Wärme kömmt das Salz in Fluss, und bildet eine helle Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen in einem Kölbchen verdampft es vollständig, es entweicht dabei Ammoniak, und man bemerkt nur einen schwachen brenzlichten Geruch.

Cocinsaures Kali.

Wird die Cocinsäure mit der doppelten oder einfachen Gewichtsmenge Aetzkali und 10 bis 12 Theilen Wasser erhitzt, so erhält man alsbald eine völlige Auflösung, die beim Verdunsten zu einer hellen durchscheinenden leimartigen Masse sich verdickt. Diese Masse bindet eine ziemliche

Menge Wasser, und löst sich bei schwachem Erwärmen in Wasser völlig wieder auf.

Wenn man in eine erhitzte Auflösung von kaustischem Kali so lange Cocinsäure trägt, bis das Kali kaum merklich noch vorwaltet, dann die Auflösung abraucht, bis sie zu einer dicklichen Masse geworden ist, und diese zwischen oft zu erneuendem Fliesspapier stark auspresst, so erhält man ein neutrales cocinsaures Kali. Durch das wiederholte Auspressen wird der schwache Alkaliüberschuss fast vollständig wieder entfernt.

Das Salz in mässiger Wärme getrocknet, ist weiss, lässt sich pulvern, besitzt einen erst milden, nachher eigenthümlich scharfen Geschmack. Bei 100° C. wird es etwas weich, bei 110° ballt es zusammen, bei noch stärkerer Hitze kömmt es in Fluss und bildet eine durchsichtige Flüssigkeit; giesst man diese in eine Platinschale aus, so erstarrt sie zu einem gelblichweissen, durchscheinenden Kuchen, der beim Erkalten Risse bekommt, und mit glatter Oberfläche von der Schale sich ablösen lässt. Bei noch stärkerer Hitze wird das Salz zu einer dicken bräunlichen Flüssigkeit, die nach und nach zähe und schwarz wird, es entwickeln sich viele scharfe Dämpfe, die mit starker Flamme brennen, und es bleibt darnach eine aufgeschwollene kohlige Masse zurück.

Wird das Salz in einer Retorte erhitzt, so geht ein Theil Säure unzersetzt über, und unter den Produkten der trocknen Destillation findet sich auch der in Alkohol schwerlösliche krystallisirbare Körper und das scharfe Oel, wie bei der Destillation des Talgs und der Säure.

Mit kaltem Wasser geschüttelt, bildet das cocinsaure Kali eine milchigt trübe stark schäumende Flüssigkeit. Mit 2 bis 6 Wasser erhitzt, erhält man eine völlig klare Auflösung, die beim Erkalten, je nach der Menge des Wassers,

gallertartig gesteht, oder nur weiss getrübt erscheint. Giesst man die heisse Auflösung mit vielem kaltem Wasser zusammen, so entsteht eine mehr oder weniger schleimigte, weisse, trübe Flüssigkeit, worin sich erst nach geraumer Zeit ein Bodensatz bildet, der eine theils körnigte, theils schleimigte Beschaffenheit besitzt. Diese Flüssigkeiten lassen sich nicht durch Papier filtriren, durch dichte Leinwand laufen sie ebenfalls nur langsam ab. Die abgelaufene Flüssigkeit reagirt schwach alkalisch, und enthält auch etwas Salz aufgelöst, denn durch Salzsäure wird eine geringe Quantität Cocinsäure daraus abgeschieden.

In gewöhnlichem und in absolutem Alkohol löst sich das cocinsaure Kali bei geringem Erwärmen reichlich auf. Die Auflösung wird beim Erkalten nur wenig getrübt. Kalter Weingeist wirkt aber weniger auflösend darauf. Aus einer sehr concentrirten heissen Auflösung setzt sich das Salz bei sehr niedrigen Temperaturen, bei — 2 — 4° C., nach und nach in undeutlichen Krystallrinden ab.

Um die Zusammensetzung des neutralen cocinsauren Kali auszumitteln, wurden 1,237 Grammen desselben in einer Platinschale verbrannt, und der Rückstand durch Schwefelsäure und nachheriges heftiges Glühen in schwefelsaures Kali verwandelt. Die Menge desselben betrug 0,440 Grammen. 100 cocinsaures Kali geben folglich durch Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure 35,569 schwefelsaures Kali *). Das neutrale cocinsaure Kali besteht demnach aus:

Cocinsäure . . .	80,8691
Kali	19,1309
	100.

*) Den sämmtlichen Berechnungen in dieser Abhandlung liegen die in Rose's Handbuche der analytischen Chemie befindlichen Tafeln zum Grunde.

Das Mischungsgewicht der Säure ergiebt sich aus dieser Analyse zu 2493,66.

Ein *doppeltcocinsaures Kali* entsteht sehr leicht auf mehrfache Weise. Wird die Säure mit einem Ueberschuss von Kali und mit 8 bis 10 Theilen Wasser erhitzt, so erhält man eine völlige Auflösung; lässt man einige Theile Wasser verdunsten und nun erkalten, so gesteht das Ganze zu einer weissen dickflüssig schleimigen und undurchsichtigen Masse, von der sich keine helle Flüssigkeit abgiessen lässt. Durch Umrühren der erkaltenden Auflösung tritt dieses Gestehen augenblicklich ein. Wird die weniger verdunstete Auflösung der Ruhe überlassen, so bildet sich eine Haut darüber, und wenn man diese durchbricht, sieht man, dass die Wände und der Boden der Schale mit einer dichten Schicht eines krystallinisch kuglicht zusammengehäuften Salzes bedeckt sind. Man giesst die alkalische Flüssigkeit schnell davon ab; sie gesteht meist sogleich zu einer weissen schleimigen Masse. Das auskrystallisirte Salz wird zwischen oft erneuertem Papier gepresst, in Weingeist aufgelöst und bis zur Trockne des Rückstandes die Flüssigkeit verdunstet. Man erhält eine Seife, die keine eigentliche Krystallisation darbietet, auf deren Oberfläche man jedoch körnigte Zusammenhäufungen bemerkt.

Ich hielt anfangs dafür, dass dieses Salz, welches sich aus einer alkalischen concentrirten Auflösung ausgeschieden hatte, ein neutrales Salz sey, wie nach Chevreul auf diese Weise ein neutrales talgsaures Kali erhalten wird, und glaubte, neutrales cocinsaures Kali durch die Behandlung mit Weingeist u. s. w. im reinsten Zustande erhalten zu haben. Die Untersuchung seiner Eigenschaften aber, und noch mehr die damit angestellte Analyse überzeugten mich, dass das auskrystallisirte Salz ein doppelt concinsaures Kali sey.

Durch Trocknen in mässiger Wärme, bei 30 bis 40° C.,

wird dieses Salz weiss und undurchsichtig und lässt sich zerreiben. In einer Wärme zwischen 50 und 60° C. wird es weich und teigig, zwischen 60 und 70° nimmt es die Consistenz einer Salbe an, zwischen 90 und 100° ist es einem dicken Linimente ähnlich, bei 110° ist es nicht merklich dünnflüssiger, stösst aber einen fettigen Geruch aus. In grösserer Hitze wird es zersetzt, bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die sich schwärzt, theerartig wird, viele entzündliche Dämpfe ausstösst, und nach deren Aufhören eine reichliche kohlige Masse hinterlässt.

Lässt man das bei etwas über 100° C. erhitzte Salz erkalten, so erstarrt es zu einer gelblichweissen, an den Rändern durchscheinenden Masse, die beim Erkalten rissig wird und leicht von den Wänden der Platinschale abspringt. Durch Benetzen mit wenig Wasser wird dieses Salz wieder weiss und undurchsichtig.

Alkohol von 95% hat in der Kälte keine merkliche Wirkung auf dieses Salz; bei 30° C. aber löst er dasselbe leicht auf. Mit 2 bis 3 Theilen heissem Alkohol bereitet, bildet die Lösung eine schöne durchsichtige gallertartige Masse, so klar wie Wasser, nach mehren Tagen zeigen sich darin festere Körnchen, die aber nichts an Durchsichtigkeit verloren haben. Aus einer hinreichend verdünnten Auflösung dieses Salzes in Alkohol scheidet sich beim Erkalten nichts ab, wenn die Auflösung aber bis zu einem gewissen Punkte concentrirt ist, so bilden sich darin krystallinische Ausscheidungen.

Von Alkohol von 75% wird das Salz nicht so leicht aufgenommen. Mit 4 bis 8 Theilen dieses Alkohols entsteht in der Wärme eine völlige Auflösung, beim Erkalten gesteht sie zu einer opaken weissen Masse. Ist die Auflösung mit noch mehr Alkohol bereitet, so scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten das Salz krystallinisch aus.

Durch das Verdünnen der alkoholischen Lösung des Salzes mit vielem Wasser wird sie erst milchigt getrübt, nach einigen Minuten aber wird sie zu einer dicklichen weissen Flüssigkeit, worin eine feinkörnigte Masse reichlich vertheilt ist. Mit kaltem Wasser bildet das doppelt cocinsaure Kali eine stark schäumende trübe weisse Flüssigkeit, mit warmen Wasser giebt es eine völlig klare Auflösung, die beim Erkalten mehr oder weniger gallertartig wird.

Behufs der Analyse wurden 1,970 Grammen dieses Salzes in einem Cylinder in warmen Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und von der ausgeschiedenen Säure getrennt. Die Auflösung in einem Porcellantiegel verdunstet hinterliess Chlorkalium, dessen Menge 0,350 Gramm. betrug. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure	88,7619
Kali	11,2381
	100.

Neutrales cocinsaures Kali wurde mit vielem Wasser geschüttelt, auf ein loses Filter gegeben und ein anhaltender Strom Wasser darauf geleitet; die ablaufende Flüssigkeit reagirte anfangs alkalisch. Das unlösliche Salz wurde getrocknet, einige Zeit bei 110° C. in Fluss erhalten und zur Erforschung seiner Zusammensetzung analysirt.

1,216 Gramm. verbrannt, lieferten 0,204 kohlensaures Kali. Hiernach enthält dieses Salz:

Cocinsäure	88,597
Kali	11,403
	100.

Eine Portion des Salzes wurde in Alkohol durch Erwärmen aufgelöst und die Auflösung zum Erkalten hingestellt. Sie überzog sich nach einiger Zeit mit einer Krystallrinde und es schied sich ein in zarten Spiesschen und Blättchen krystallisirtes Salz darin ab. Die davon abfiltrirte Auflösung

setzt in einem offenen Glase bei 6-8° C. noch fortwährend etwas Salz ab. Auf dem Filter gesammelt und an der Luft getrocknet, bildet es eine zusammenhängende, weisse, etwas schimmernde Masse, die vom Papier leicht sich absondern lässt.

Im lufttrocknem Zustande enthält dieses Salz 5 Procent Wasser. Bei der Temperatur des kochenden Wassers, und besonders wenn man den Dämpfen eine schwache Spannung giebt, ist es dickflüssig und verliert jenen Wassergehalt. Wird das geschmolzene Salz zerrieben und an die Luft gestellt, so zieht es jenen Wassergehalt völlig wieder an.

Ich habe von diesem Salze mehre Analysen angestellt mittelst Verbrennen einer bestimmten Menge des entwässerten Salzes und aus dem resultirenden kohlensaurem Kali den Kaligehalt berechnet. Es lieferten:

I.	1,612 Gram.	0,250	kohlens.	Kali
II.	0,970 —	0,146	—	—
III.	1,010 —	0,152	—	—

Diese Analysen geben für die Zusammensetzung des doppelt cocinsauren Kali:

	I.	II.	III.
Cocinsäure . .	89,4396	89,7617	89,7529
Kali . . .	10,5604	10,2383	10,2417
	100.	100.	100.

2,330 Gramm. des entwässerten Salzes wurden in warmes Wasser gegeben und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Aus der von der ausgeschiedenen Cocinsäure getrennten Flüssigkeit wurden 0,385 Gramm. Chlorkalium erhalten. Diese Analyse giebt:

Cocinsäure . . .	89,5475
Kali	10,4525
	100.

Das Mittel dieser vier Analysen ist:

Cocinsäure . . .	89,5995
Kali	10,4005
	100.

Wenn das Mischungsgewicht des Kali zu 589,916 ange-

nommen wird, so wird sich das Mischungsgewicht der Cocinsäure ergeben zu $\frac{5082,032}{2} = 2541,016$.

Diese Zahl ist um ein Geringes von der aus dem neutralen Salze erhaltenen Bestimmung verschieden, wo das Mischungsgewicht der Säure etwas kleiner ausfällt. Eben so ist es der Fall mit den beiden Analysen des doppelt cocinsauren Kali, die zuerst angeführt worden sind, wobei noch etwas neutrales Salz sich befinden konnte. Der Grund dieser Differenzen liegt wohl darin, dass das zu diesen Analysen verbrauchte Salz, noch einen Rückhalt von Kali enthielt, was bei den letzten Analysen des sauren Salzes, zu welchen ein aus Alkohol krystallisirtes Salz genommen wurde, welches sich frei von anhängendem Alkali fand, nicht der Fall war. Durch die auf diese Weise herbeigeführte geringe Vergrösserung des Alkaligehaltes musste das Mischungsgewicht der Säure um einen entsprechenden Theil verringert werden.

Es wurde, dieses näher zu prüfen, neutrales cocinsaures Kali in warmen Alkohol aufgelöst und filtrirt. Die Auflösung stand mehre Tage in einem offenen Cylinder bei einer Temperatur, die theils mehre Grade unter 0, theils nur wenig Grade darüber war. Das Salz schied sich in undeutlichen Krystallrinden aus. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, und vom Wasser befreiet. 0,982 Gramm. des wasserleeren Salzes wurden mit Essigsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Cocinsänre wurde durch Umschmelzen mit warmen Wasser gereinigt. Ihr Gewicht betrug 0,850 Grammen. Dieses macht 86,55 Procent.

Die essigsauren Flüssigkeiten wurden verdunstet, und der Rückstand mit Schwefelsäure gebrannt. Es wurden jetzt 0,338 Gramm. schwefelsaures Kali erhalten.

Die Zusammensetzung des neutralen cocinsauren Kali ist nach dieser Analyse mithin:

Cocinsäure . . .	81,3917
Kali	18,6093
	100.

Die Säure im Salze gebunden, beträgt 81,3917 Procent, daraus isolirt dargestellt aber 86,550 Procent. Sie bindet bei ihrem Uebergange in den freien Zustand mithin 5,16 Wasser. Hiernach würden 100 wasserfreier Säure, wie sie in den cocinsauren Salzen existirt, als freie Säure 6,4 Theile Wasser aufnehmen.

Das Mischungsgewicht der Säure würde hiernach 2579,44 seyn.

Um zu versuchen, ob das saure cocinsaure Kali durch ferneres Behandeln mit Wasser noch mehr Alkali verlieren, und wie das talgsaure Kali auch ein dreifach saures Salz bilden könne, wurde eine Portion doppelt cocinsaures Kali mit aufströmenden kaltem Wasser auf einem losen Filter erhalten, unter öftern Umrühren des Filterinhaltes. Das Salz wurde darauf getrocknet und einige Zeit bei 110° C. Wärme in Fluss erhalten. 0,868 Grammen des wasserleeren Salzes lieferten durch Verbrennen 0,100 Gramm. kohlensaures Kali. Die analysirte Verbindung enthielt mithin:

Cocinsäure . . .	92,1551
Kali	7,8449
	100.

Es hatte sich also wirklich dreifach cocinsaures Kali gebildet, welches indessen, wie die Analyse ergiebt, noch etwas doppelt cocinsaures Kali enthielt.

Cocinsaures Natron.

Das cocinsaure Natron wurde mittelst der Säure, Natronhydrat und kochendem Wasser dargestellt, wie das cocinsaure Kali. Es wurde zwischen Papier ausgepresst, in Weingeist aufgelöst und verdunstet.

Es bildet eine harte, feste, weisse Seife. Bei der Tem-

peratur des kochenden Wassers wird dieses Salz nicht dickflüssig, sondern nur etwas weich; auch verliert es bei dieser Temperatur nicht leicht seinen ganzen Wassergehalt, sondern erst bei 115 bis 120° C. In noch höheren Temperaturen wird es dickflüssig, bräunt sich, wird endlich schwarz wie dicker Theer und stösst dabei viele entzündliche Dämpfe aus; die hinterbliebene Kohle ist schwierig einzuäschern.

In absolutem Alkohol löst sich das cocinsaure Natron leicht bei geringer Wärme. Die Lösung in 2 bis 3 Theilen Alkohol bildet nach dem Erkalten eine schöne transparente Gallerte. Durch Zusatz von noch einigen Theilen Alkohol erhält man bei gelinder Wärme eine völlige Auflösung, die beim Erkalten klar bleibt.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes in heissem Alkohol von 75 % wurde dem Erkalten überlassen. Bei 25° C. wurde sie trübe. 15,0 Gramm. dieser Auflösung wurden verdunstet. Auf der Oberfläche bildete sich ein Häutchen, nach und nach eine flockigte Absonderung, darauf eine körnigte Krystallisation, zuletzt wurde das Ganze zu einer weissen opaken Seife, welche bei geringer Wärme schmolz, durchsichtig wurde und dann zu einer emailartigen, harten Seife austrocknete, deren Menge 1,8 Gram. wog. Bei 25° C. löst sich also 1 Theil dieser Seife in 7,4 Theilen Alkohol von 75 %.

Durch Kochen des cocinsauren Natrons mit 4 bis 8 Theilen Wasser, erhält man eine klare Auflösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kocht man das Salz mit vielem Wasser, so wird die Lösung beim Erkalten trübe, und es scheiden sich Flocken darin ab, die doppelt cocinsaures Natron sind.

Durch Schütteln des Salzes mit vielem kaltem Wasser erhält man eine stark schäumende, milchigt trübe, schleimige Flüssigkeit, die sich auch nach mehren Wochen nicht auf-

hellt, und nach und nach einen weissen, feinen etwas schleimigten Bodensatz absetzt.

I. 4,555 Gramm. cocinsaures Natron, die mehre Tage im Wasserbade erhitzt worden waren, verloren durch ferneres Erwärmen im Sandbade, so dass keine Zersetzung eintrat, noch 0,141 Gramm. 100 Theile cocinsaures Natron, bei 100° C. erwärmt, enthalten folglich noch 3,09 % Wasser. Die übrig gebliebenen 4,414 Gramm. des Salzes wurden in einem Cylinder mit Wasser erwärmt, und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure schwamm als ein flüssiges Oel oben auf. Nach dem Erstarren wurde die darunter stehende Flüssigkeit ausgegossen, die Säure durch wiederholtes Schmelzen und Auswaschen in demselben Cylinder gereinigt und dieser bis zur Entfernung alles anhängenden Wassers erhitzt. Das Gewicht der reinen Säure betrug 3,990 Gramm. Aus 100 Theilen Salz wurden mithin 94,97 Procent freier Säure erhalten.

Die sämmtlichen salzsauren Flüssigkeiten wurden verdunstet, und lieferten 1,089 Gramm. Chlornatrium.

Diese Analyse ergiebt für die Zusammensetzung des Salzes:

Cocinsäure . . .	86,86
Natron	13,14
	100.

II. 1,450 Gramm. wasserleeres cocinsaures Natron wurden wie bei der vorigen Analyse zersetzt, nur mit dem Unterschiede, dass statt Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure genommen wurde. Das erhaltene schwefelsaure Natron wog 0,445 Gramm. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure . . .	86,552
Natron	13,448
	100.

III. Eine dritte Analyse des Salzes wurde durch Verbrennen desselben veranstaltet. 1,752 Gramm. lieferten da-

durch 0,395 Gramm. kohlensaures Natron. Diese Analyse ergiebt mithin:

Cocinsäure . . .	86,7941
Natron . . .	13,2059
	100.

Nach dem Mittel der drei vorstehenden Analysen ist die Zusammensetzung des Salzes:

Cocinsäure . . .	86,7354
Natron	13,2646
	100.

Das Mischungsgewicht des Natrons zu 390,897 angenommen, resultirt für das der Cocinsäure die Zahl 2555,93.

Der Gehalt des cocinsauren Natrons an Säure beträgt nach der I. Analyse 86,86 Procent, die Menge der daraus dargestellten freien Säure aber ist 94,97. Die Säure hatte mithin bei ihrem Uebergange aus dem Salzzustande in den der freien Säure 8,11 Theile Wasser gebunden.

Das *saure cocinsaure Natron* verhält sich dem sauren cocinsaurem Kali sehr ähnlich.

Cocinsaurer Kalk.

Der cocinsaure Kalk wurde dargestellt durch Vermischen einer Lösung von cocinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von Chlorcalcium.

Es entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher beim Trocknen unter einer Klocke über Schwefelsäure, oder in sehr mässiger Wärme eine leicht zerreibliche, leichte Substanz bildet, wie Magnesia.

Das lufttrockne Salz verliert bei einer höheren Wärme noch etwas Wasser und backt zusammen. An der Luft zieht es diesen Wassergehalt nach und nach völlig wieder an. 0,220 Gramm. des Salzes, bei einer Wärme von 50 bis 80° C. getrocknet, verloren durch Erhitzen im Wasserdampfbade, wenn man den Dämpfen eine gelinde Spannung gab,

noch 0,007 Gramm. Das Salz wurde dadurch weich und kam in dicklichen Fluss. Beim Erkalten erschien es etwas gelblich, ohne zersetzt zu seyn; dann der Luft ausgesetzt, zog es den Wasserverlust völlig wieder an, verlor dabei die gelblichte Farbe, und erschien weiss wie zuvor.

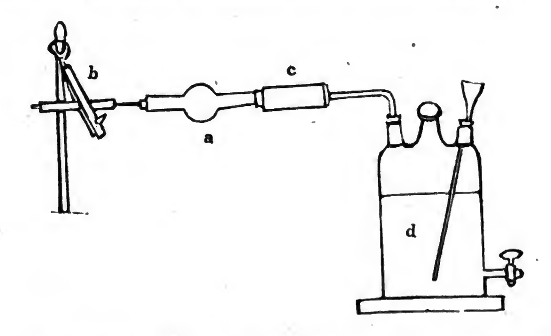
Bei einer Wärme von 115 bis 120° C. wird das Salz schnell weich, ballt zusammen, wird dickflüssig und bei vorsichtigem Erhitzen kann man es lange in diesem seifenleimähnlichen Zustande erhalten, ohne dass es zersetzt wird. In einer Kugel erhitzt, kömmt es in Fluss und dann in Kochen, stösst hiernach viele weisse, scharfe, entzündliche Dämpfe aus und giebt bei der trocknen Destillation dieselben Produkte wie das cocinsaure Kali.

In Wasser ist dieses Salz nicht ganz unlöslich. 23 Gramm. einer mit kochendem Wasser bereiteten Auflösung gaben nach Verdampfen 0,020 Gramm. Rückstand. 100 kochenden Wassers nehmen also ungefähr 0,090 des Salzes auf.

Auch absoluter Alkohol wirkt auflösend auf dieses Salz. Eine Auflösung des Salzes in Alkohol von 95 %, die 40° C. Temp. hatte, wurde verdunstet. 8,420 Gramm. dieser Auflösung hinterliessen dadurch 0,050 Gramm., so dass 100 Alkohol 0,51 des Salzes aufnehmen. Eine höhere Temp. scheint die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol nicht merklich zu befördern, denn eine Auflösung von 50° C. gab fast dasselbe Resultat als das eben angeführte. Ich habe mich überzeugt, dass das aufgelöste Salz nicht etwa von einem geringen Antheile ölsauren Kalk herrührte, denn das aufgelöste Salz gab durch Zersetzen feste Cocostalgsäure.

Ich habe mehre Analysen von cocinsaurem Kalk durch Verbrennen desselben angestellt. Es ist bekannt, wie schwierig es ist, und wie lange es dauert, ein Salz mit einer kohlenstoffreichen organischen Säure so zu erhitzen, dass der Kohlenstoff derselben völlig zerstört wird. Ich setzte daher

einen Apparat zusammen, der wesentlich auf den von Brunner gegründet ist, den dieser Gelehrte bei seinen Untersuchungen über den Wassergehalt der Luft anwandte.



In die Glaskugel *a* wird das zu verbrennende Salz gegeben, und erst darin mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Säure verkohlt ist. Alsdann werden die an der Kugel befindlichen Seitenröhren mit dem Rohre *b* mittelst eines durchbohrten Korks verbunden. Dieses Rohr ist mit Chlorcalciumstückchen angefüllt, und auf der andern Seite mit dem Rohre *c*, in welchem sich Aetzkalkhydrat befindet.

Die tubulirte Flasche *d* ist unten mit einem Schraubenhahn versehen; sie wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt und durch eine rechtwinklicht gebogene Röhre mit dem Apparate in Verbindung gebracht. Die Kugel wird nun allmälig erhitzt, indem man zugleich den Hahn der Wasserflasche öffnet, und so bewirkt, dass mit dem Ausfliessen des Wassers ein Luftstrom über die in der Kugel erhitzte Substanz geführt wird. Die Verbrennung geht jetzt rasch und vollständig vor sich. Je nachdem man den Hahn der Wasserflasche mehr oder weniger aufschraubt, kann man einen stärkeren oder schwächeren Luftstrom über die zu verbrennenden Substanzen leiten.

Der cocinsaure Kalk auf diese Weise verbrannt, lieferte:

I.	1,172 Grm. cocins. Kalk			0,241 Grm. kohlens. Kalk		
II.	0,922 —	—	—	0,195 —	—	—
III.	0,426 —	—	—	0,090 —	—	—

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hiernach:

	I.	II.	III.
Cocinsäure . .	88,4246	88,0948	88,1072
Kalk	11,5754	11,9052	11,8928
	100.	100.	100.

Das Mittel dieser Analysen würde geben:

Cocinsäure . . .	88,2085
Kalk	11,7915
	100.

Nach dem Mittel dieser Analysen ergiebt sich das Mischungsgewicht der Säure zu 2671,735. Nimmt man die zweite Analyse allein, nach welcher der grösseste Kalkgehalt gefunden wurde, so würde es 2634,34 seyn.

IV. Dieses Resultat weicht zu sehr von den übrigen Analysen der Kali- und Natronsalze ab, selbst wenn man die Analysen nimmt, welche den grössesten Kalkgehalt giebt, als dass ich die Sache hätte können beruhen lassen. Die Versuche waren, bei der so einfachen Procedur, mit der möglichsten Sorgfalt ausgeführt, so dass der Unterschied nicht in einem Fehler dieserhalb liegen konnte. Die Ursache fand sich aber bald, als ich den verbrannten Kalk in der Röhre näher untersuchte. Mit Wasser behandelt, gab derselbe eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bei dem kohlensauren Kalk befand sich demnach noch etwas freier oder Aetzkalk.

Zur näheren Prüfung dieses Umstandes wurden 0,483 Gramm. cocinsaurer Kalk in dem Apparate verbrannt und 0,10 Gramm. Rückstand erhalten, ein Resultat was, wie man sieht, mit den drei ersten Analysen übereinstimmt. Die Röhre mit der Kugel wurde jetzt in einen weitern Cy-

linder gestellt, mit schwefelsaurem Wasser gefüllt und erwärmt. Die Flüssigkeiten wurden in einer Platinschale verdunstet und der Rückstand darin geglühet. Es wurden 0,140 Gramm. schwefelsaurer Kalk erhalten. Hiernach ist die Zusammensetzung dieses Salzes:

Cocinsäure . . .	87,8679
Kalk	12,1381
	100.

Bei sehr kohlenstoffhaltigen Säuren wird also wahrscheinlich ein Theil des kohlensauren Kalks, worin das organische Salz anfangs verwandelt worden ist, durch theilweise Bildung von Kohlenoxydgas mittelst des Kohlenrückstandes, der sich noch bei der gebrannten Masse befindet, in etwas seiner Kohlensäure wieder beraubt.

V. Ich versuchte zur Erleichterung der Operation den Weg, dass ich über den weissgebrannten Rückstand in der Kugel einen Strom von salzsaurem Gas leitete, der zuvor durch eine Röhre mit Chlorcalcium ging. Der Versuch gab aber kein Resultat, was merklich von dem der ersten Analysen differirte, wie lange ich auch das salzsaure Gas auf diese Weise durchströmen liess. Der kohlensaure Kalk blieb fast gänzlich ungeändert, ohne Zweifel lag der Grund dieses Umstandes nur darin, dass der kohlensaure Kalk und das salzsaure Gas trocken waren. Diese Erfahrung stimmt ganz mit denen überein, die Pelouze über die Wirksamkeit des Wassers bei chemischen Verbindungen bekannt gemacht hat. Man könnte nun zwar feuchtes salzsaures Gas durch die Kugel leiten; doch ist es mir zweckmässiger vorgekommen, den Rückstand in der Kugel auf die in IV. bemerkte Weise zu behandeln. Ich brachte daher die Röhre mit der Kugel in einen schmalen Cylinder, löste ihren Inhalt in salzsaurem Wasser auf, verdampfte die Auflösung in einem Porcellantiegelchen und glühete den Rückstand von Chlorcalcium.

Auf diese Weise lieferten:

0,797 cocins. Kalk 0,192 Chlorcalcium.

Hiernach enthält der cocinsaure Kalk:

Cocinsäure . . .	87,7013
Kalk	12,2987
	100.

Bei einer wiederholten Analyse wurden erhalten:

Cocinsäure . . .	87,7641
Kalk	12,2359
	100.

Das Mittel dieser drei Analysen giebt:

Cocinsäure . . .	87,7791
Kalk	12,2209
	100.

Die Berechnung des Mischungsgewichts der Säure hieraus giebt dafür die Zahl 2556,396.

Cocinsaurer Baryt.

Der cocinsaure Baryt wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Kalksalz.

Ueber Schwefelsäure oder unter der Luftpumpe getrocknet, stellt er eine weisse zerreibliche Masse dar.

In der Siedhitze des Wassers wird er weich und dickflüssig und verhält sich eben so wie das Kalksalz unter denselben Umständen.

In Alkohol ist der cocinsaure Baryt nicht unlöslich. 9,26 Gramm. einer Auflösung in Alkohol von 95 $\frac{0}{0}$, die eine Temp. von 40° C. hatte, hinterliessen beim Verdunsten 0,012 Gramm. Rückstand. 100 Auflösung enthalten mithin 1,112 Salz aufgelöst.

Eine gewogene Menge des Barytsalzes wurde in dem beim cocinsaurem Kalk beschriebenem Apparate verbrannt, und der Rückstand einige Zeit mit einem durch die Kugel geleiteten Strom von feuchter Kohlensäure in Berührung

gelassen. Nachher wurde die Kugel wieder erhitzt. Auf diese Weise gaben:

I.	0,570 Grm. cocins. Baryt	0,199 Grm. kohlens. Baryt
II.	0,318 — — —	0,111 — — —

Die Zusammensetzung des cocinsauren Baryts ist hiernach:

	I.	II.
Cocinsäure . .	72,9231	72,9202
Baryt . . .	27,0869	27,0798
	100.	100.

In einem andern Versuche, wo das Barytsalz in dem Apparate verbrannt worden war, ohne dass nachher Kohlensäure durchgeleitet wurde, fand sich bei dem kohlensaurem Baryt ätzender Baryt. 0,410 Gramm. des Salzes gaben nur 0,165 Gramm. Rückstand.

Ich stellte noch zwei Analysen dieses Salzes an, wobei der Rückstand des in dem Apparate verbrannten Salzes mit Schwefelsäure behandelt wurde. Bei diesen Versuchen lieferten:

I.	0,756 Grm. cocins. Baryt	0,317 Grm. schwefels. Baryt
II.	2,110 — — —	0,880 — — —

Nach diesen Bestimmungen enthält das Barytsalz:

	I.	II.
Cocinsäure . .	72,6982	72,6285
Baryt . . .	27,3018	27,3715
	100.	100.

Das Mittel dieser Analysen giebt:

Baryt	27,210
Cocinsäure . . .	72,890
	100.

Das Mischungsgewicht der Säure berechnet sich hiernach zu 2560,066.

Cocinsaurer Strontian.

Dieses Salz wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie

das vorige. Beide stimmen in ihren Eigenschaften so sehr mit einander überein, dass ich bei Aufzählung derselben mich nicht aufhalten werde, sondern sogleich die Analyse des Salzes mittheile.

I. Es lieferten 0,259 Gramm. cocinsaurer Strontian durch Verbrennen und nachheriges Erhitzen des Rückstandes in einer kohlensauren Atmosphäre in dem oben beschriebenen Apparate 0,075 kohlensauren Strontian.

II. 0,510 cocinsaurer Strontian, erst verbrannt und dann mit Salzsäure behandelt, gaben 0,162 Gramm. Chlorstrontium, nach dem Ausglühen. Nach dieser Analyse enthält der cocinsaure Strontian 20,5133 Procent Strontian. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

	I.	II.
Cocinsäure . . .	79,708	79,4867
Strontian	20,292	20,5133
	100.	100.

Das Mittel beider Analysen giebt:

Cocinsäure . .	79,5974
Strontian	20,4026
	100.

Das Mischungsgewicht der Säure berechnet sich folglich zu 2525,276 *).

*) Die Kohle der Salze der Cocinsäure mit Baryt, Strontian und Kalk verbrannte in dem durch die Kugel des Apparates strömenden Luftzuge sehr bald. Die Kohle des Kalisalzes habe ich indess kaum völlig darin verbrennen können, sie ist sehr fest und dicht. Ich habe in diesem Falle wohl trocknes Sauerstoffgas, aus chlorsaurem Kali entwickelt, darüber geleitet, es entstanden dabei aber oft heftige Explosionen. Die Verbrennung wird befördert, wenn man in die Kugel, nachdem das Salz darin abgewogen ist, frisch ausgeglühete Porcellanstückchen bringt, ohngefähr von der Grösse eines Pfefferkorns, und durch Drehen der Kugel in dem Salzpulver vertheilt.

Cocinsaure Bittererde.

Dieses Salz wird durch Zersetzen von schwefelsaurer Bittererde mit cocinsaurem Ammoniak erhalten. Bei mässiger Wärme oder über Schwefelsäure getrocknet, erscheint es als eine sehr voluminöse, zarte, leichte Masse, die ein schneeweisses Pulver giebt, und in Alkohol etwas löslich ist, in heissem jedoch mehr als in kaltem; die heiss filtrirte Lösung wird beim Erkalten getrübt.

Cocinsaures Bleioxyd.

Eine Auflösung von Bleisalpeter wurde mit einer warmen Auflösung von neutralem cocinsauren Natron gefällt. Der entstandene weisse Niederschlag war sehr voluminös. Durch Trocknen in mässiger Wärme oder über Schwefelsäure stellt er eine zerreibliche Masse dar, die ein weisses Pulver giebt.

Schon in der Siedhitze des Wassers, und besonders wenn man den Dämpfen eine gelinde Spannung giebt, wird das cocinsaure Bleioxyd weich und nach und nach wie dickflüssiger Zuckersyrup. Beim Erkalten gesteht es zu einer weisslichten, durchscheinenden, wenig schimmernden Masse, die sich etwas schwierig pulvern lässt, und in diesem Zustande in Wasser verbreitet, nach mehren Wochen ihre weisse Farbe und Undurchsichtigkeit wieder erhält.

Bei einer Temperatur von 130 bis 140° C. wird das Salz dünnflüssiger, färbt sich ins bräunlichte und wird zersetzt. Nimmt man es jetzt vom Feuer, so erstarrt es zu einer durchscheinenden bräunlichgelben Masse, die beim Erkalten reisst, und von den Wänden des Schälchens leicht sich ablöst. Wenn man diese Masse in Wasser verbreitet und durch Essigsäure zersetzt, so erhält man daraus eine hellbräunliche Säure, welche bei der Temperatur, bei welcher die Cocinsäure längst fest geworden ist, noch flüssig bleibt. Selbst bei + 5° C. ist sie nur zu einem kleinen Theil

erstarrt, das meiste lässt sich noch als eine bräunliche ölige Flüssigkeit abgiessen. Der davon getrennte erstarrte Theil kann aber als weisse Cocinsäure wieder dargestellt werden.

In höheren Temperaturen wird das Salz zersetzt; es bildet eine schwarze dicke Flüssigkeit, giebt viele entzündliche Dämpfe aus und verbrennt.

Kochender Alkohol löst das cocinsaure Bleioxyd reichlich auf. Beim Erkalten aber fällt der grösseste Theil aus der filtrirten Auflösung in sehr voluminösen weissen flockigten Zusammenhäufungen nieder.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes habe ich folgende Versuche gemacht. Es diente dazu Salz, welches durch Auflösen in Alkohol u. s. w. erhalten war.

I. 3,050 Gramm. cocinsaures Bleioxyd wurden in Alkohol gelöst, und die Auflösung mit Schwefelsäure zersetzt. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wurde mit Spiritus ausgewaschen. Die Menge desselben betrug 1,429 Gramm. Hiernach enthält das Salz:

Cocinsäure . . .	65,5343
Bleioxyd . . .	34,4657
	100,

II. 1,056 Gramm. des Bleisalzes wurden verbrannt, und der Rückstand durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Es wurden davon 0,505 Gramm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten. Dieses giebt:

Cocinsäure . . .	64,8218
Bleioxyd . . .	35,1782
	100.

III. 1,660 Gramm. cocinsaures Bleioxyd wurden in Wasser verbreitet und mit Essigsäure zersetzt. Es wurden erhalten 1,15 Gramm. Cocinsäure. Die essigsauren Flüssigkeiten liess ich verdunsten und zerlegte den Rückstand durch Brennen mit Schwefelsäure. Das Resultat waren 0,794

Grammen schwefelsaures Bleioxyd. Diese Analyse ergiebt folglich:

Cocinsäure	64,8233
Bleioxyd	35,1767
	100.

Nach dem Mittel der beiden letzten, am meisten zusammenstimmenden Analysen ist das Mischungsgewicht der Cocinsäure 2569,01.

Die dritte Analyse zeigt in dem Salze 64,823 Procent Säure an. Die aus dem Salze isolirte Säure beträgt 69,277 Procent, sie hat also beim Uebergang in den freien Zustand 4,454 Theile Wasser aufgenommen. 100 Säure verbinden sich unter diesem Umstande folglich mit 6,871 Theilen Wasser.

Ein *basisches cocinsaures Bleioxyd* erhält man durch Fällen von Bleiessig mit cocinsaurem Kali. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der schwerer und dichter ist als beim neutralen Bleisalze. In der Siedhitze des Wassers wird das basische cocinsaure Bleioxyd weich, und bei etwas stärkerer Hitze zu einer durchsichtigen gelblichten Masse. In Alkohol ist es schwerlöslicher als das neutrale Salz. Es erfordert von kochendem Alkohol 67 Theile zur Auflösung; beim Erkalten trübt sich die Auflösung.

Cocinsaures Silberoxyd.

In der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde bringt neutrales cocinsaures Kali einen käsigen voluminösen Niederschlag hervor, von weisser Farbe. Durch Einwirkung des Lichts färbt sich derselbe auf dem Filter schon etwas ins Röthliche.

Unter Abhaltung des Lichts lässt sich der Niederschlag über Schwefelsäure unzersetzt trocknen. In der Siedhitze des Wassers wird er weich und kömmt stellenweise in dicklichen Fluss. Bei dieser Wärme wird das cocinsaure Silber

noch mehr zersetzt; es wird stellenweise dunkelbraun. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, kömmt es in Fluss, blähet sich auf, wird braun, läuft dann blaulich an, stösst dicke weisse Dämpfe aus, und hinterlässt zuletzt reducirtes Silber.

Mit cocinsaurem Silberoxyde, welches ich über Schwefelsäure getrocknet hatte, habe ich eine Analyse angestellt. Das Salz hatte einen schwachen Schein ins Röthliche. 0,495 Gramm. cocinsaures Silberoxyd wurden in einem Porcellantiegel verbrannt. Das erhaltene metallische Silber wog 0,168 Gramm. Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung dieses Salzes zu:

Silberoxyd	36,449
Cocinsäure	64,551
	100.

Das Mischungsgewicht der Säure wird hiernach 2543,24.

Wenn man saures cocinsaures Kali zur Fällung des salpetersauren Silberoxydes anwendet, so erhält man ein Salz von andern Eigenschaften und von anderer Zusammensetzung, nämlich ein *saures Salz.* Der Niederschlag ist voluminös und weiss, wird am Lichte röthlich, in der Wärme wird er braun, zuletzt bräunlich schwarz. Bei der Temperatur des kochenden Wassers wird er weich und dickflüssig.

Ich habe mit diesem Salze einige Analysen angestellt, die indess, da das Salz sich leicht zersetzt in der Wärme, um das Wasser daraus zu entfernen, auf ein genaues Resultat keinen Anspruch machen können, und die ich nur anführe, um die Verschiedenheit der Zusammensetzung dieses Salzes von dem vorigen darzuthun. Es wurden erhalten von:

I. 0,561 Gramm. sauren cocins. Silberoxyd 0,135 Gramm. metallisches Silber.

II. 0,458 Gramm. sauren cocins. Silberoxyd 0,101 Gramm. metallisches Silber.

Dieses würde die Zusammensetzung der analysirten Salze ergeben zu:

	I.	II.
Cocinsäure . . .	74,146	76,316
Silberoxyd . . .	25,354	23,684
	190.	100.

Beide Salze waren also schon verschieden zersetzt, und gaben mehr Silberoxyd als es in Bezug auf die Analyse des neutralen Salzes hätte seyn können, wenn das saure Salz völlig unzersetzt und rein gewesen wäre, in welchem Falle man nur ohngefähr 22 Procent Silberoxyd hätte erhalten müssen.

Analyse der Cocinsäure.

Die Analyse der freien Cocinsäure hat wegen ihrer Flüchtigkeit in nicht sehr hohen Temperaturen ihre besondern Schwierigkeiten. Ich habe mehre Analysen darüber angestellt, die deshalb sehr abweichende Resultate gaben. In Vergleich mit der Cocinsäure habe ich mehre Fettarten, Stearin, Wachs, Talgsäure, Margarinsäure u. a. analysirt, welche nicht diese Schwierigkeiten darboten, sondern möglichst constante Resultate lieferten.

Die an Basen gebundene Säure bietet der Analyse nicht diese Schwierigkeiten dar; ich werde daher erst die Resultate dieser Analysen anführen und dann über die Zusammensetzung der freien Cocinsäure sprechen.

I. Cocinsaures Bleioxyd mit möglichst neutralem cocinsaurem Natron dargestellt, wurde mit dem ausgeglüheten noch etwas warmen Kupferoxyde in die Verbrennungsröhre gebracht, diese dann vor einer Chlorcalciumröhre mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt, und so alle noch anhängende Feuchtigkeit entfernt. Es lieferten nach der Verbrennung:

0,421 Gramm. Bleisalz 0,763 Gramm. Kohlens. und 0,281 Gramm. Wasser.

Die 0,421 Grammen cocinsaures Bleioxyd enthalten

0,28279 Cocinsäure, wenn in dem Bleisalz 64,82 $\frac{0}{0}$ Säure enthalten sind.

Die Zusammensetzung der Cocinsäure ist nach dieser Untersuchung:

Kohlenstoff	77,311
Wasserstoff	11,044
Sauerstoff	11,645
	100.

II. Mit dem Barytsalz stellte ich eine Analyse an, wobei von 0,793 cocins. Baryt erhalten wurden 1,550 Kohlensäure und 0,616 Wasser. Die 0,793 cocinsaurer Baryt bestehen aus 0,577 Cocinsäure und 0,216 Baryt. Diese Barytmenge in der Verbrennungsröhre als kohlensaurer Baryt verblieben, muss 0,062 Kohlensäure enthalten, wodurch die ganze Menge der Kohlensäure wird 1,550 + 0,062 = 1,612 Grm. Hiernach enthält die Cocinsäure:

Kohlenstoff	77,249
Wasserstoff	11,826
Sauerstoff	10,825
	100.

III. Eine dritte Analyse mit dem Bleisalz angestellt, lieferte von 0,695 Grm. cocins. Blei, 1,210 Grm. Kohlensäure und 0,468 Wasser. In der Menge des Bleisalzes sind 0,4405 Grm. Cocinsäure enthalten. Hiernach besteht die Säure aus:

Kohlenstoff	75,952
Wasserstoff	11,905
Sauerstoff	12,143
	100. *).

*) Die erste und dritte dieser Analysen sind vor mehren Jahren angestellt, die zweite habe ich erst kürzlich unternommen. Herr Professor Liebig hat die Güte gehabt, vor mehren Jahren in seinem Laboratorio ebenfalls diese Säure einer Analyse zu unterwerfen, und nach seiner Mittheilung erlaube ich mir das Resultat beizufügen.

Nach den vorstehenden Analysen würde die Cocinsäure bestehen aus:

Kohlenstoff	26 At.	1987,31	77,158
Wasserstoff	46 —	287,03	11,149
Sauerstoff	3 —	300,00	11,693
		2574,34.	100.

Ueber die freie Cocinsäure habe ich, wie bereits oben angeführt, mehre Analysen angestellt. Ich werde das Resultat von denen anführen, die wie ich glaube, am besten ausgeführt sind. Es wurden durch die Analyse erhalten von

I.	0,352 Grm. Säure	= 0,902 Grm. Kohlens. u.	0,358 Grm. Wasser
II.	0,277 — —	= 0,699 — —	— 0,291 — —
III.	0,407 — —	= 1,052 — —	— 0,429 — —
IV.	0,405 — —	= 0,999 — —	— 0,421 — —
V.	0,6035 — —	= 1,490 — —	— 0,635 — —
VI.	0,160 — —	= 0,405 — —	— 0,160 — —

Hiernach enthalten 100 Cocinsäure:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	70,872	69,777	71,472	68,198
Wasserstoff	11,300	12,110	11,466	11,550
Sauerstoff	17,828	18,113	17,062	20,252
	100.	100.	100.	100.

0,220 cocinsauren Baryt lieferten 0,075 kohlens. und 0,089 schwefels. Baryt, wornach für den cocinsauren Baryt sich berechnen 26,54 Baryt und 73,46 Säure, 0,606 cocins. Baryt = 0,4452 Säure gaben durch die Verbrennung 1,173 Kohlensäure + 0,0464 Kohlensäure an den Baryt gebunden = 1,2194 und 0,480 Wasser. In einem zweiten Versuche lieferten 0,388 cocins. Baryt = 0,285 Säure, 0,759 Kohlensäure + 0,0297 an den Baryt gebunden = 0,7887 und 0,312 Wasser. Nach diesen beiden Analysen enthält die Cocinsäure:

Kohlenstoff	75,73	76,50
Wasserstoff	11,97	12,17
Sauerstoff	12,30	11,34
	100.	100.

	V.	VI.
Kohlenstoff	68,266	69,988
Wasserstoff	11,689	11,111
Sauerstoff	20,045	15,901
	100.	100.

Diesen Analysen zufolge, würde die Zusammensetzung nach der Berechnung seyn:

Kohlenstoff	26 At.	1987,31	70,957
Wasserstoff	50 —	311,99	11,521
Sauerstoff	5 —	500,00	17,522
		2799,30.	100.

Ueber die Richtigkeit dieser Analysen bin ich lange in Zweifel gewesen, die meisten derselben sind vor mehren Jahren bereits angestellt, die kürzliche Wiederholung derselben gab indess wesentlich gleiche Resultate. Wenn hiernach

die freie Cocinsäure	26 C	50 H	5 O
die gebundene .	26 —	46 —	3 -
so bleiben als Diff.		4 H	2 O.

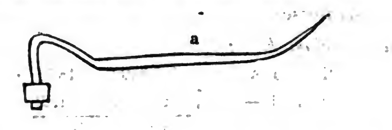
und es würden sonach beim Uebergange der Cocinsäure aus ihren Salzen in den freien Zustand 2 Atome Wasser gebunden. Nach den Beobachtungen anderer Chemiker aber scheint es, dass bei dieser Ausscheidung die Fettsäuren im Allgemeinen nur 1 At. Wasser aufnehmen. Wenn die Cocinsäure aber aus $C_{26}\,H_{48}\,O_4$ bestände, so würde ihre Zusammensetzung seyn:

Kohlenstoff . . .	73,973
Wasserstoff	11,140
Sauerstoff	14,887
	100.

Hiervon weichen aber die Resultate der Analysen mehr ab, als dass dieses Resultat daraus gefolgert werden könnte.

Ich habe indess noch durch besondere Versuche von dem Wassergehalt der Cocinsäure mich überzeugt. Was-

serfreies Bleioxyd wurde mit der Säure gemischt, in ein Kölbchen gegeben, das durch einen Kork mit einer Chlorcalciumröhre verbunden war, von beigezeichneter Form.



Der Theil *a* war 5 Zoll lang und mit Chlorcalcium gefüllt. Das Gemische von Bleioxyd und Cocinsäure erzeugt nach und nach ziemlich Wärme. Das Kölbchen wurde einige Stunden im Chlorcalciumbade erhitzt, und dann einer höheren Temp. ausgesetzt, nachdem die Verbindung der Säure mit dem Oxyde vollkommen vor sich gegangen seyn musste. Auf diese Weise gaben 4,05 Grammen, mit der vierfachen Menge Bleioxyd gemischt, 0,35 Grm. Wasser, und in einem andern Versuche 0,20 Grammen Säure 0,15 Grammen Wasser. Hiernach besteht die freie Säure in 100 aus:

Cocinsäure . .	92,98	92,5
Wasser	7,02	7,5
	100.	100.

Zu dem einen Versuche war Säure angewendet worden, die durch Saponifikation, zu dem andern, die durch trockne Destillation aus Cocin und wiederholte Rectifikationen bereitet war. Auf beide Weisen dargestellt, enthält also die Säure die gleiche Menge Wasser. Die Berechnung würde ergeben für die Zusammensetzung der freien Säure:

1 At. wasserleere Säure	2574,31	91,97	100
2 — Wasser . .	224,96	8,03	8,72
	2799,27.	100.	108,72.

Dieses stimmt nahe mit den vorstehenden Versuchen überein, und es ist hiernach die Formel für die freie Säure $C_{26}\ H_{46}\ O_3 + H_4\ O_2$.

Wenn wir nach dem durch die Theorie festgestellten Mischungsgewichte der Cocinsäure die Analysen der beschriebenen cocinsauren Salze rectificiren, so erhalten wir für diese folgende Verhältnisse:

Einfach cocins. Kali:

Kali	1 At.	.	589,92	18,71
Cocins.	1 —	.	2574,34	81,29
			3164,26.	100.

Doppelt cocins. Kalk:

Kali	1 At.	.	589,92	10,28
Cocins.	2 —	.	5148,68	89,72
			5738,60.	100.

Cocins. Natron:

Natron	1 At.	.	390,90	13,18
Cocins.	1 —	.	2574,34	96,82
			2965,24.	100.

Cocins. Baryt:

Baryt	1 At.	.	956,88	27,10
Cocins.	1 —	.	2574,34	72,90
			3531,22.	100.

Cocins. Kalk:

Kalk	1 At.	.	365,02	12,15
Cocins.	1 —	.	2574,34	87,85
			2930,36.	100.

Cocins. Strontian:

Strontian	1 At.	.	647,28	20,09
Cocins.	1 —	.	2574,34	79,91
			3221,62.	100.

Cocins. Bleioxyd:

Bleioxyd	1 At.	.	1394,50	35,14
Cocins.	1 —	.	2574,34	64,86
			3968,84.	100.

Cocins. Silberoxyd:

Silberoxyd	1 At.		1451,61	36,06
Cocins.	1 —		2574,34	63,94
			4026,00.	100.

Die Untersuchung des Sauerstoffverhältnisses der Säure und der Base ergiebt, dass in der Säurequantität dreimal so viel Sauerstoff sich findet, als in der Base, die davon gesättigt wird. In Bezug auf den Wassergehalt in der freien Cocinsäure kommen aber 2 Atome Wasser auf 1 Atom Säure, und sind hier diese beiden Atome Wasser vielleicht ein Aequivalent für 1 At. Base; es scheint keine Verbindung der Säure mit einem Atome Wasser zu existiren, da die durch Saponifikation wie durch Destillation dargestellte Säure dieselben Mengen Wasser enthalten.

IV.

Analyse des Cocins.

Behufs der Analyse wurde Cocin angewandt von verschiedenen Darstellungen, welches aber stets durch mehrmaliges Umkrystallisiren mittelst Auflösen in heissem Alkohol von 95 $\frac{0}{0}$ und Erkaltenlassen, nachheriges Auspressen, so wie Erhitzen in einer Temp. von 110 bis 120° C. dargestellt worden war. Ich will nicht sagen, dass dieses Cocin absolut rein von Elain war, aber gewiss so rein, als es möglich ist, dasselbe darzustellen. Durch die Analyse wurden erhalten von:

I.	0,264	Grm. Cocin	0,656	Grm. Kohlens. u.	0,265	Grm. Wasser
II.	0,604	— —	1,500	— — —	0,610	— —
III.	0,252	— —	0,627	— — —	0,263	— —
IV.	0,628	— —	1,582	— — —	0,747	— —
V.	0,436	— —	1,133	— — —	0,439	— —
VI.	0,401	— —	1,024	— — —	0,407	— —

Hiernach enthält das Cocin:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	68,768	68,78	68,359	69,654
Wasserstoff	11,153	11,22	11,595	10,821
Sauerstoff	20,139	20,00	20,046	19,525
	100.	100.	100.	100.

	V.	VI.
Kohlenstoff	71,853	70,525
Wasserstoff	11,187	11,279
Sauerstoff	16,960	18,196
	100.	100.

Was die Ansicht über die Art betrifft, in welcher die Elementaratome des Cocins zunächst verbunden sind, so bin ich darüber, bei früheren abweichenden Analysen, sehr ungewiss gewesen. Die Arbeit aber der Herren Liebig und Pelouze (*Annal. d. Pharm. XIX.* 269. *u. XX.* 48) über die Zusammensetzung des Stearins haben auch über diese wichtige Klasse von Körpern neues Licht verbreitet. Das Stearin besteht hiernach aus 2 At. Stearinsäure, 1 At. Glycerin und 2 At. Wasser, und wäre demnach, wie diese beiden ausgezeichneten Chemiker bemerken, das Hydrat einer Säure vollkommen ähnlich der Glycerinschwefelsäure, zwei Atome Schwefelsäure sind darin ersetzt durch zwei Atome Stearinsäure, und sie enthielte genau die Quantität Hydratwasser, welche von 1 At. Talgsäure aufgenommen wird.

Wenn wir, übereinstimmend mit dieser Ansicht, wornach der Talg das Hydrat einer aus Talgsäure und Glycerin zusammengesetzten Säure ist, die Analyse des Cocins interpretiren, so würden wir erhalten:

		C	H	O
2 At. Cocinsäure	=	52 At.	92 At.	6 At
1 — Oelsüss .	=	6 —	14 —	5 —
2 — Wasser .	=		4 —	2 —
		58 At.	110 At.	13 At.

Hiernach ist die elementare Zusammensetzung des Cocins weiter:

Kohlenstoff	58 At.	4433,23	69,406
Wasserstoff	110 —	686,37	10,692
Sauerstoff	13 —	1300,00	19,902
		6419,60.	100.

Vergleichen wir diese Theorie mit den Resultaten der Analyse, so wird sich eine solche Uebereinstimmung ergeben, dass die in Rede stehende Ansicht wohl darauf anzuwenden ist, und sich schliessen lassen, dass die von den Herren Liebig und Pelouze entwickelte Ansicht auf die dem Stearin verwandten Fette im Allgemeinen anwendbar sey. Es würde sonach auch das Cocin in seiner Zusammensetzung der Schwefelglycerinsäure analog seyn, und als das Hydrat einer aus Cocinsäure und Glycerin bestehenden Säure, als *Glycerococinsäure* betrachtet werden können.

V.

Oelsüss des Cocins.

Um zu untersuchen, ob bei der Saponifikation des Cocins eine sehr leicht flüchtige Säure sich bilde, und zugleich das dabei ausgeschieden werdende Glycerin näher zu prüfen, wurden 50 Grammen Cocin mit kaustischer Kalilauge verseift, die Auflösung durch Weinsteinsäure zersetzt, und die abfiltrirte Flüssigkeit einer Destillation unterworfen. Es wurde aber dabei keine flüchtige Säure erhalten. Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit wurde verdampft, und die zurückgebliebene krystallinische Masse mit absolutem Alkohol behandelt, die Auflösungen verdampft und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol behandelt, dann die Auflösung verdunstet und dieses noch einigemale wiederholt, und endlich der vom Verdampfen der Lösung gebliebene Rückstand so lange im Wasserbade erhitzt, bis er an Gewicht nicht mehr abnahm. Auf diese Weise wurden erhalten in einem Versuche von 7,45 Gram. Cocin 1,080 Glycerinhydrat, in einem andern von 5,17 Gram. Cocin 0,80 Gram. desselben. Nach dem ersten Versuche würden 100 Cocin 14,5 nach dem zweiten 15,5 Glycerin liefern. Nach der

obigen Theorie hätte man 18,05 Glycerin erhalten müssen; bei den wiederholten Auflösungen war aber ein Verlust unvermeidlich, und ich glaube, dass durch dieses Resulsat die Zusammensetzung des Cocins, wie sie oben angegeben auch mit bestätigt wird.

Das aus dem Cocin dargestellte Glycerin ist hellgelblich, zähe, von syrupsartiger Consistenz und süsslichtem Geschmack. Als es im Wasserbade nichts mehr an Gewicht abnahm, hatte es ein spec. Gew. von 1,263. In einer Temp. von 120 bis 130° C. wurde es nach einiger Zeit bräunlich, dick und erhielt ein spec. Gew. von 1,309, löste sich in Alkohol und Wasser aber völlig wieder auf, in Aether ist es unlöslich. Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt, und durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Seine wässrigte Auflösung wird durch Gallustinctur, salzsaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Kupferoxyd und chromsaures Kali nicht getrübt, wohl aber durch essigsaures Bleioxyd, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul.

Mit Glycerin von 1,263 spec. Gew. habe ich eine Analyse angestellt. Es lieferten:

0,613 Gramm. Glycerin, 0,840 Gramm. Kohlensäure und 0 528 Gramm. Wasser.

Obiges giebt:

Kohlenstoff	37,88
Wasserstoff	9,57
Sauerstoff	52,55
	100.

Mit Berücksichtigung des spec. Gewichts des untersuchten Glycerins stimmt dieses mit den Analysen von Chevreul, so wie der neuesten von Pelouze nahe überein, und es ergiebt sich hieraus, dass das Glycerin des Cocostalgs mit dem aus andern Talgarten ganz übereinkommt. Nach den Bestimmungen von Pelouze ist das Glycerin C_6

H_{16} O_6, und das wasserfreie in den Verbindungen C_6 H_{14} O_5.

Aus dieser ganzen Arbeit glaube ich mit Recht die Eigenthümlichkeit des Cocins und der Cocinsäure folgern zu können.

Ueber die Scheidung des kohlensauren Gases von schweflichtsaurem- und Schwefelwasserstoff-Gase;

von

Gay-Lussac.

Bei vielen Fällen ist es nothwendig, die Verhältnisse eines Gemenges von Kohlensäure mit Schweflichtsäure und Schwefelwasserstoffgase genau zu kennen. Man hat zu diesem Zweck mehre Mittel vorgeschlagen und ich will nicht behaupten, ob das folgende ganz neu ist; vielleicht empfiehlt es sich den Chemikern nur durch die ganz einfache Behandlungsweise.

Nach Messung des Gasgemenges in einer graduirten Röhre, nehme ich eine an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre, wie man sich einer solchen im Laboratorio als Rührstab zu bedienen pflegt, aber etwas länger als die Messröhre, um sie einzutauchen und herausziehen zu können. Diesen Rührstab bestreicht man ohngefähr zu einem Drittel mit etwas Kleister und rollt diesen Theil in gepülvertem Manganoxyd, und bringt nun den Rührstab in die Gasröhre, den mit Manganoxyd bedeckten Theil in die Höhe gerichtet. Es findet sogleich eine schnelle Verminderung des Gases statt, und in einigen Minuten ist die Absorbtion des schwef-

lichtsauren oder Schwefelwasserstoffgases vollendet. Wenn das eine oder andere dieser Gase im Gemenge vorherrscht, oder man mit einem zu grossen Gasvolume operirte, so ist es angemessen, den Rührstab herauszuziehen, aufs Neue mit Manganoxyd zu bedecken, und dann zum zweiten Male in das Gasgemenge zu tauchen. Man kann dasselbe Verfahren auch auf das Stickstoffoxydgas anwenden. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIII.* 333.)

Ueber die Scheidung der Oxalsäure von andern organischen Säuren;

vom

Professor J. F. W. Johnston

in Durham.

In der Versammlung zu Liverpool habe ich ein Salz vorgezeigt, welches aus einem Atom salpeters. und einem Atom oxalsaurem Bleioxyd, verbunden mit 2 At. Wasser besteht. Gewiss ohne meine Versuche zu kennen, hat Dujardin kürzlich ein ähnliches Salz beschrieben. Da ich bei der Beschäftigung mit diesem interessanten Salze eine leichte Methode fand, die Oxalsäure von andern Säuren zu scheiden, so werde ich meine Beobachtungen über dieses Salz kürzlich mittheilen.

Bei der Darstellung dieses Salzes füge ich einer schwachen Auflösung von Oxalsäure oder von essigsaurem Bleioxyd eine reichliche Menge Salpetersäure zu, und setze dann langsam eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde hinzu, oder von verdünnter Oxalsäure. Es scheidet sich das Salz bald in glänzenden Blättchen ab; war die Menge der Oxalsäure gering oder sehr verdünnt, so fallen die Krystalle erst

nach einiger Zeit nieder und als silberweisse perlmutterglänzende 6seitige Tafeln mit 2 längeren und 2 kürzeren Seiten, sie sind der Länge nach gestreift, und erscheinen mit den schönsten prismatischen Farben, wenn sie Licht reflectiren, zuweilen habe ich auch nadelförmige zolllange Prismen erhalten, die nach Professor Miller zu Cambridge schiefe rhombische Prismen sind.

Nach Zersetzen mit Schwefelwasserstoff giebt die Auflösung der Krystalle beim Verdunsten salpetersaure Dämpfe aus, und Krystalle von Oxalsäure. Bei 212° F. verliert das Salz nicht merklich von seinem Gewicht, bei 300° F. verliert es 2 At. Wasser (5,425 %), und bei 570° F. giebt es viele rothe Dämpfe aus, verliert 19 % und wird gänzlich in kohlens. Bleioxyd verwandelt.

Wenn Wasser mit dem Salze gekocht wird, so wird letztes zersetzt, der grösste Theil des Nitrates wird aufgelöst, und fast reines Oxalat bleibt zurück. Ein kleiner Theil des Doppelsalzes wird zugleich aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten ab. So geben 24,26 Gran mit Wasser gekocht 12,70 Gran unlöslichen Rückstand, oder 52,35 %, die Menge des Oxalates im Salze ist 50,016 %. Frisch gefällt, oder vor dem Trocknen bei 212° F. wird es weit schneller zersetzt, so dass es auf dem Filter selbst mit verdünnter Salpetersäure nicht gewaschen werden kann, ohne Zersetzung.

10,59 Gran fast bis 500° F. erhitzt, verloren, ehe eine Spur von rothen Dämpfen erschien, 0,56 = 5,28 %. In drei Versuchen erhielt man durch Rothglühen 67,51, 67,55 und 67,28 % Bleioxyd. Diese Resultate stimmen mit der Formel $PbO\ N_2O_5 + PbO\ C_2O_3 + H_2O$.

	Versuch	Rechnung
Bleioxyd .	67,28	67,312
Säuren . .	37,54	37,263
Wasser . .	5,28	5,425
	100.	100.

Ich fand dieses Salz in Folge der Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf gewisse organische Körper. Wird z. B. Terpentinöl, Citronöl, Balsame, Zucker, Colophonium, Elemi, Gutti, andere Harze, Pech, Indigo mit verdünnter oder concentr. Salpetersäure gekocht, und der Auflösung, nach Abscheidung des gebildeten gelben Harzes durch Wasser, bas. salpeters. Bleioxyd zugesetzt, so fällt das neue Salz in grosser Menge nieder, und zeigt die Gegenwart von Oxalsäure an. Da ich dieses Salz nicht für ein Doppelsalz hielt, so versuchte ich dessen Elementaranalyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd, und erst nach deren Analyse stellte ich es direct mit den Säuren dar. Während der Einwirkung der Salpetersäure auf einige der oben erwähnten organischen Körper werden andere Säuren gebildet, und namentlich beim Indig. Diese Säuren bleiben mit der Oxalsäure in Auflösung, und bleiben auch in Auflösung, wenn man so lange bas. essigs. Bleioxyd derselben zugesetzt hat, bis keine Spur des Doppelsalzes mehr niederfällt. Es war daher interessant zu untersuchen, in wie weit die Oxalsäure auf diese Weise aus der sauren Flüssigkeit abgeschieden werden könnte.

1) Wenn man einer Auflösung von Essig-, Weinstein-, Citronen-, Kohlenstickstoff-, Indig-, Benzoe, Bernstein-, Gallus-, Wein-, Brenzwein-, Schleim- und Kampfersäure Salpetersäure zusetzt, und darauf basisch essigsaures Bleioxyd, oder wenn man den Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Blei reichlich Salpetersäure zusetzt, und dann von den Auflösungen oben erwähnter Säuren hineintröpfelt, so wird der anfänglich entstehende Niederschlag gleich wieder aufgelöst, und erscheint nicht wieder.

2) Setzt man den so dargestellten Auflösungen dieser Säuren, mögen sie eine oder mehre der letzten enthalten,

einige Tropfen einer Auflösung von Oxalsäure hinzu, so erscheinen sogleich Krystalle des Doppelsalzes.

3) Eine schöne Erläuterung hierüber und zugleich über die Umwandlung von Weinsteinsäure in Oxalsäure bietet der Versuch dar, wenn man Weinsteinsäure oder Weinstein in verdünnter Salpetersäure löst; die Lösung giebt mit bas. essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag, wenn man sie aber eine kurze Zeit kocht, so bildet sich auf Zusatz des Bleisalzes ein Niederschlag in glänzenden Krystallen.

4) 15,92 Gran Weinsteinsäure und 6,08 Gran Oxalsäure mit 1 At. Wasser wurden in einer kleinen Menge Wasser gelöst, und in eine concentr. Auflösung von salpeters. Blei getragen. Das entstandene und bei 212° F. getrocknete Doppelsalz wog 45,03 Gran = 6,14 Gran. Oxalsäure mit 1 Atom Wasser. Dieses zeigt einen Ueberschuss von nur 0,06 Oxalsäure an, ein Irrthum, welcher kaum zu vermeiden war, wegen der Unmöglichkeit, den Niederschlag hinreichend zu waschen, ohne Zersetzung zu befürchten.

5) Aber die Oxalsäure kann auch von allen diesen andern Säuren geschieden und ihre Menge genau bestimmt werden, ohne die Bildung des Doppelsalzes. Z. B. 10 Gran kryst. Oxalsäure, die 3 At. Wasser enthält, = 5,73 wasserleerer Säure, wurden zugleich mit 20 Weinstein-, 10 Citron-, 2 Benzoe-, 4 Bernsteinsäure und einer unbestimmten Menge Essigsäure in 2 Unzen dest. Wasser gelöst und saures salpetersaures Blei der Lösung zugemischt. Es war bei diesem Verfahren eine hinreichende Menge Salpetersäure vorhanden, damit die Tartrate, Benzoate u. s. w. nicht niederfallen konnten, aber nicht genug, um die Bildung des Doppelsalzes zu verursachen. Es entstand in der That ein krystallinischer Niederschlag, der aber nur Oxalat war, mit einigen Flittern des Doppelsalzes. Nach dem Trocknen bei 212° F. wog er 23,16 Gran, und verlor beim Rothglühen

26,85 ℊ. Das reine trockne Oxalat enthielt 24,68 Procent Säure, und 23,16 Gran Oxalat entsprechen 5,71 wasserleerer Säure, sehr nahe die beim Versuch angewandte Menge. Man muss einige Zeit die Flüssigkeit stehen lassen, damit das Oxalat oder das Doppelsalz völlig sich abscheide.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass durch eine blosse starke Ansäurung mit Salpetersäure die Oxalsäure aus Auflösungen, die eine oder die andere der oben genannten Säuren enthalten, fast völlig abgeschieden, und ihrer Menge nach bestimmt werden kann.

Die Nützlichkeit, durch dieses Verfahren die Oxalsäure abzuscheiden, die bei Darstellung der Indigsäure, Kohlenstickstoffsäure und ähnlicher so reichlich gebildet wird, brauche ich nicht auseinanderzusetzen, so wie die Mittel, die dieselbe darbietet, *quantitativ* die Natur der Veränderungen zu bestimmen, welche oxydirende Agentien mit organischen Körpern hervorbringen. (*The Lond. and Edinb. Philos. Magaz. and Journ. of Science* 3 Ser. XIII. 25.)

Ueber die Zusammensetzung des Blasenoxydes und eines citronsauren Antimonoxyd-Kali;

von

Dr. *J. Thaulow.*

(Briefauszug.)

Unter den Arbeiten während meines Aufenthaltes in Giessen habe ich auch eine neue Analyse des Blasenoxydes angestellt. Das Blasenoxyd ist bekanntlich von Prout analysirt worden, vor kurzem hat Pelouze die Analyse wiederholt, und die Resultate von Prout bestätigt; die angege-

bene Formel war $C_6 N_2 H_{12} O_8$. Baudrimont soll später Schwefel darin nachgewiesen haben, und dieser Umstand veranlasste Herrn Professor Liebig, mir das, was derselbe an Blasenoxyd besass, mitzutheilen, um es einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Die damit angestellten Analysen führten zu der interessanten Formel: $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$, es sind ohngefähr $26\frac{5}{8}$ Schwefel im Blasenoxyd enthalten. Diese Schwefelmenge ist gewiss auffallend, so wie überhaupt die Zusammensetzung dieses schönen Körpers, aus fünf Elementen, und seine Bildung höcht interessant.

Bei Versuchen, um das wahre Atomgewicht der Citronensäure zu finden, stellte ich citronensaure Salze mit mehren Atomen Basis dar, von denen die Verbindung der Citronensäure mit Antimonoxyd und Kali die interessanteste ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist bei 190° C. $C_{12} H_{10} O_{11} + 3KO + C_{12} H_{10} O_{11} + Sb_2 O_3$, und bei gewöhnlicher Temperatur $C_{12} H_{10} O_{11} + 3KO + C_{10} H_{10} O_{11} + Sb_2 O_3 + 5 Aq$. Dies Doppelsalz krystallisirt sehr schön, wird durch Säuren nicht so leicht zersetzt, und dürfte daher als kräftige Diaphoreticum in der Medicin benutzt werden können.

Ueber die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Kali aceticum und Natrum aceticum;

von

H. Wackenroder.

Ein grosser Uebelstand für die heutige Pharmacie scheint mir die fortwährende Zunahme der abweichenden Vorschriften in den gesetzlich eingeführten Pharmakopoeen. Ver-

gleicht man nur die in Deutschland jetzt geltenden Pharmakopoeen mit einander, so fallen zunächst die hervortretenden grösseren Verschiedenheiten mancher Präparate, welche gleichwohl ein und denselben Namen führen, unangenehm auf. Mineralkermes und Goldschwefel sind würdige Repräsentanten dieser Discrepanz, welche unter dem Deckmantel uralter Namen der praktischen Medicin verborgen bleibt. Aber auch geringere Verschiedenheiten pharmaceutisch-chemischer Präparate, abhängig von dem Darstellungsverfahren, erscheinen uns als der Beachtung nicht unwerth. Studiren wir doch oft mit grosser Ausführlichkeit die Eigenschaften von Körpern, deren Werth vorläufig nur in dem Interesse des Wissens liegt. Wie viel mehr sollten wir nicht solche Präparate, mit denen wir täglich verkehren, auf das allergenaueste kennen? Und wenn die Fortschritte der Chemie uns unabweislich auffordern, die ältern Darstellungsmethoden zu prüfen, und sie nöthigenfalls zu verbessern oder gegen ganz neue zu vertauschen, so wird auch eine vielseitige Prüfung des Neuen dringend nothwendig, ehe es der Berücksichtigung der praktischen Heilkunst empfohlen werden kann. Sehen wir doch neuerdings wieder Vorschriften ins Leben gerufen, welche ein früherer Eifer in allzu grosser Eile völlig verwarf! Diesen Wirren und ihren schlimmen Folgen für die ausübende Medicin, denen man wohl ein Ziel zu setzen gedachte, als man vor einem Menschenalter die Pharmacie gründlich reformirte, kann nur von dem Zusammenwirken derer gesteuert werden, von welchen die pharmaceutischen Gesetzbücher ausgehen. Indessen kann auch der Einzelne durch vergleichende Untersuchungen über verschiedene Darstellungen pharmaceutisch-chemischer Präparate, so wie über die auf abweichende Weise dargestellten Präparate nützen. Diese oftmals ermüdenden und auffallender Resultate ermangelnden Arbeiten werden dennoch einen

Werth haben können, wenn die Beurtheilung eines Präparates sichern Nutzen verlangt. Die nachfolgenden Mittheilungen mögen um so eher zuverlässig erscheinen, als ihnen zahlreiche Versuche zu Grunde liegen, an denen manche der Mitglieder des hiesigen pharmaceutischen Instituts Antheil haben.

Ein andrer die Pharmacie belästigender und hemmender Umstand deucht mir der völlig unbegründete Glaube, es könne die Mehrzahl der officinellen Präparate weder so gut, noch so billigen Preises in den Apotheken dargestellt werden, als in den chemischen Fabriken. Ohne den Leistungen dieser Anstalten und ihren grossen Verdiensten um die Förderung der chemisch-technischen Künste im mindesten zu nahe treten zu wollen, darf man doch behaupten, dass die Darstellung grosser Quantitäten eines Präparates nicht immer die Güte und Reinheit desselben bedingt oder befördert, und dass die auf kaufmännischen Gewinn basirten Anstalten ihre aufgewendete Arbeit genau mit in Anschlag bringen müssen. In den Apotheken aber braucht der zur Anfertigung der Präparate nöthige Aufwand von Zeit und Mühe, welcher überdiess in der Arzneitaxe mit einbegriffen ist, nicht allzu hoch angeschlagen zu werden, wenn nicht etwa ausnahmsweise besondere Verhältnisse obwalten. Und weil denn auch ein blosser Arzneihandel nun und nimmer Pharmacie ist und war, so wird eine möglichst ausgedehnte Bereitung der Präparate in den Apotheken selbst eine nothwendige Bedingung bleiben zum Gedeihen der Pharmacie als wissenschaftlicher Kunst. Die gewerbliche Seite der ausübenden Pharmacie kann niemand verständigerweise als eine blosse Nebensache betrachten; allein von dem Augenblicke an, wo die chemischen Fabriken das Vicariat für die pharmaceutischen Laboratorien ganz übernommen haben werden, wird es auch keine Apothekerkunst mehr geben. In der That,

ist denn nicht schon hie und da dieser Augenblick gekommen?

Zu den Präparaten, welche jetzt ziemlich allgemein aus chemischen Fabriken in die Apotheken wandern, gehören nun auch das essigsaure Kali und essigsaure Natron, obwohl leicht zu erweisen ist, dass diese beiden Salze auch in kleinster Menge von gleich guter, oder vielmehr besserer Beschaffenheit und zu billigerem Preise bereitet werden können, als sie von den Fabriken geliefert werden.

I. *Methode der Sättigung der Essigsäure mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron.*

Diese beiden essigsauren Salze sollen nach den Pharmakopoeen, insbesondere den deutschen, durch Sättigen der reinen oder auch weniger reinen kohlensauren Alkalien mit destillirtem oder auch concentrirtem Essig bereitet werden. Jedermann kennt die Methode und ihre Ungelegenheiten und die Mittel, diesen zu begegnen. Indessen erlaube ich mir, einige Bemerkungen darüber hinzuzufügen.

Die ursprüngliche Vorschrift verlangt *Sal Tartari* zur Sättigung des Essigs, worauf sich auch die Namen „*terra foliata tartari, tartarus regeneratus* und *arcanum tartari*" deutlich genug beziehen. (S. *Boerhaave, elementa Chemiae. Lugd. Bat.* 1732. *T. II. p.* 266; auch *Macquer's chym. Wörterbuch von Leonhardi. Lpzg.* 1788. *Th. I. p.* 480, u. A. m). Erst in neuerer und vorzüglich in neuester Zeit substituirte man die gereinigte Pottasche dem reineren kohlensauren Kali (vergl. *Gren's Handb. der Chemie. Halle* 1794. *Th. II. p.* 583; *Westrumb's Handbuch der Apothekerkunst.* 3. *Aufl.* 1805. *Th. II. Abth.* 3. *p.* 408 und die meisten jetzt geltenden Pharmakopoeen), obgleich zwischen beiden Arten von kohlensaurem Kali ein nicht unbedeutender Unterschied Statt findet, welcher gerade in Be-

zug auf das essigsaure Kali sehr merklich hervortritt. Die Meinung, dass gewisse Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Kieselerde die medicinische Anwendung des essigsauren Kalis nicht beeinträchtigen, ist möglicherweise nicht unrichtig; allein die Kostenersparniss durch Anwendung der gereinigten Pottasche (welche denn allerdings auch auf den Taxpreis des essigsauren Kalis hätte Einfluss haben sollen —) geschieht nur auf Kosten der Reinheit des Salzes, da die Beimengungen von Kieselerde und fremden Salzen in der gereinigten Pottasche gar oft viel mehr betragen, als ein Paar unbedeutende Procente. (Vergl. *Annalen d. Pharm. B. XXIV. H.* 1.) Es ist eine häufig wiederkehrende, aber dennoch sehr müssige Erinnerung in den Vorschriften, eine von fremden Salzen und Kieselerde möglichst freie gereinigte Pottasche zur Bereitung anderer Präparate anzuwenden. Die gewöhnliche Reinigung der Pottasche liefert immer ein sehr unreines Salz, und so kann der Ausdruck „möglichst rein" nur die Beachtung der gewöhnlichen Regeln bei der Reinigung betreffen. Auch ist selbst unter den besten Sorten der Pottasche ein grosser Unterschied, und man muss oft nehmen, was der allgemeine Handel darbietet. Ganz kürzlich erhielt ich aus dem solidesten und grössten Drogueriegeschäfte in Sachsen unter dem Namen *ciner. clavellat. optim.* eine Pottasche, welche nicht einmal 50 Procent gereinigte Pottasche lieferte, und zwar diese, obgleich sie durch zweimaliges Wiederauflösen in einer gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers auf das Beste gereinigt worden, mit gewiss mehr als 10 Procent Chlorkalium verunreinigt. Hierin findet sich denn auch die Erklärung von dem jetzt nicht seltenen Vorkommen eines mit so viel Chlorkalium vermengten essigsauren Kalis in den Apotheken, dass mir ein solches Salz immer einer absichtlichen Verfälschung sehr verdächtig erscheinen wollte. Auch enthält das mit gereinigter

Pottasche bereitete essigsaure Kali allemal ziemlich viel Kieselerde, welche sich allerdings durch Wiederauflösen des Salzes würde entfernen lassen. Das mit *sal Tartari* bereitete Salz dagegen hinterlässt nur äusserst wenig Kieselerde beim Auflösen in Wasser. Es ist daher gewiss sehr zu billigen, dass die *Pharmacopoea Saxonica* vom Jahre 1837, gleichwie die älteren Ausgaben der *Pharmacop. Borussica* und *Hannov.* bis zum Jahre 1829, wieder das *sal Tartari* zur Bereitung des essigsauren Kalis vorschreibt.

Die Anwendung des gemeinen, manchmal sehr glaubersalzhaltigen kohlensauren Natrons dürfte, wenn das essigsaure Natron krystallisirt wird, wohl zulässig erscheinen. Zweckmässiger wird aber die Anwendung des reinen kohlensauren Natrons seyn, so dass das essigsaure Natron ebenfalls zur Trockenheit gebracht werden, und kein Verlust durch die Mutterlauge entstehen kann.

Da der hohe Preis des reinen kohlensauren Natrons hierbei aber ein grosses Hinderniss ist, so will ich ein fast gar nichts kostendes Verfahren angeben, dessen ich mich bediene, um aus dem gemeinen kohlensauren Natron ein von Glaubersalz so reines Salz zu gewinnen, als es nur immer selbst zum Gebrauch bei Löthrohrversuchen erfordert wird. Man löst gemeines kohlensaures Natron in der gleichen bis doppelten Menge Wassers mit Hülfe der Wärme auf, und setzt die Auflösung einer starken Kälte von mindestens —8° C. aus. Das Ganze oder doch fast Alles gefriert. Die gefrorene Masse thauet in einer Temperatur von + 6° bis 10° C. allmälig in der Weise auf, dass ein kohlensaures Natron hinterbleibt, welches nur noch wenig Glaubersalz enthält, und sich nach Wiederholung der Procedur bis auf kaum noch entdeckbare Spuren von Glaubersalz rein erweiset. Dieses reine kohlensaure Natron bildet übrigens unregelmässige blätterige Krystalle, welche jedoch nach einer in

unserem Laboratorio von Herrn **Fischer** damit vorgenommenen Analyse ebenfalls 10 At. *Aq* enthalten. Man gewinnt nach diesem Verfahren $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des angewendeten gemeinen Salzes reines kohlensaures Natron, während die Mutterlauge nach wie vor zu den verschiedenen Zwecken, für welche eine Einmengung von Glaubersalz nichts schadet, brauchbar ist.

Die gewöhnliche Anwendung des destillirten Essigs zur Sättigung des kohlensauren Kalis und Natrons ist, die Reinheit des Essigs von metallischen Theilen vorausgesetzt, wegen des dabei entstehenden grossen Volumens der Flüssigkeit und wegen der dadurch nothwendig gemachten langen Verdampfung, zu welcher oft Metallkessel benutzt werden, lästig und beschwerlich. Bekanntlich ist auch wegen Färbung der Flüssigkeit beim Abdampfen, bedingt durch die bei der Destillation des Essigs mit übergegangenen organischen Stoffe (auch *Aldehyd?*), die Anwendung von Kohlenpulver erforderlich, und dessen ungeachtet bekommt das Salz niemals eine vollkommen weisse Farbe, worauf in medicinischer Hinsicht freilich nichts ankommt. Aus diesen Gründen hat man denn auch den concentrirten Essig zur Sättigung der Alkalien empfohlen, wozu aber eine möglichst billige Darstellung des concentrirten Essigs aus Bleizucker und eine völlige Reinheit desselben von Blei erfordert wurde. Die *Pharmacop. Saxonica* schreibt nun zwar den concentrirten Essig vor, verlangt aber die aus unreinem essigsaurem Kali durch Schwefelsäure entwickelte Essigsäure. Diese Pharmakopoee ist ausserdem hinsichtlich dieser Präparate offenbar nicht fehlerfrei redigirt; denn sie lässt das unreine, mit gereinigter Pottasche darzustellende Kalisalz mit Hülfe des destillirten Essigs, diesen aber durch Verdünnung des *acidum aceticum* mit Wasser, und endlich diese stärkste Essigsäure aus Bleizucker bereiten. Uebrigens lassen günstige Umstände

und gute Apparate die Anwendung des destillirten Essigs bei den jetzigen billigen Preisen des rohen Essigs als sehr vortheilhaft erscheinen. Dahin gehört namentlich ein beständig thätiger Dampfapparat, wie einen solchen Herr *Dr.* Meurer in Dresden gebraucht und bereits in mehreren Zeitschriften beschrieben hat. Der Versicherung meines verehrten Freundes zufolge soll das mit diesem Apparate bereitete essigsaure Kali Reinheit und Weisse mit sehr billigem Preise vereinigen.

Der Schnellessig (wie er z. B. von Herrn Apotheker Dreykorn zu Neustadt a. d. O. bereitet wird) giebt, mit kohlensaurem Kali gesättigt, ein sehr wenig braun gefärbtes Salz, welches sich recht wohl als Heilmittel anwenden liesse. Noch weniger gefärbt erhält man das Salz, wenn man erst essigsauren Kalk bereitet und diesen nach starkem Austrocknen mit kohlensaurem Kali (oder Natron) zersetzt.

II. Darstellung des essigsauren Kalis aus essigsaurem Bleioxyd vermittelst schwefelsauren oder kohlensauren Kalis.

Das schöne weisse essigsaure Kali der chemischen Fabriken hat das nach der vorhergehenden Methode bereitete Salz aus den Apotheken vielfältig verdrängt, und schon deshalb ist eine Beachtung desselben nothwendig. Dasselbe ist nicht immer von guter Beschaffenheit, und vor einiger Zeit ist mir ein solches Salz vorgekommen, dessen Prüfung etwas ausführlicher anzugeben nicht unangemessen erscheint.

Dieses essigsaure Kali war trocken, krystallinisch und vollkommen weiss gefärbt, löste sich in Wasser und ebenso in 4 Theilen Alkohols von 80 $\frac{0}{0}$ leicht auf, hinterliess aber dabei einen ziemlich starken Rückstand von *Kieselerde.* Die wässerige Auflösung reagirte völlig neutral, und das Curcumäpapier wurde erst, wie es vom essigsauren Kali und Natron und in schwächerem Grade auch vom essigsauren Kalk

stets geschieht, beim Liegen und Abtrocknen an der Luft gebräunt. In der filtrirten Auflösung brachte Chlorbaryum eine höchst unbedeutende Trübung von *schwefelsaurem* Baryt hervor. Essigsaures Bleioxyd bewirkte dagegen einen ziemlich starken, in Essigsäure unauflöslichen, in Salpetersäure nicht ganz leicht löslichen Niederschlag, welcher theils in schwefelsaurem, grösstentheils aber in *phosphorsaurem* Blei*oxyd* bestand, wie auch aus den folgenden Versuchen erhellte. Salpetersaures Silberoxyd brachte in der ziemlich concentrirten Auflösung des Salzes einen starken, weissgelblichen Niederschlag hervor, welcher sich nach einigem Stehen in Ammoniak zwar vollkommen auflöste, also kein aus unterschwefliger Säure entstandenes Schwefelsilber enthielt, dagegen aber von Salpetersäure nur zum Theil und mit Hinterlassung von einer ziemlich grossen Menge von *Chlorsilber* aufgenommen wurde. In der von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Ammoniak ein nicht geringer Niederschlag von blassgelber Farbe. Auch Chlorcalcium und Kalkwasser bestätigten die Anwesenheit von Phosphorsäure, deren ziemlich grosse Menge ausserdem in dem verkohlten Rückstande des essigsauren Kalis nachgewiesen wurde. Ob dieselbe aus der zur Darstellung des essigsauren Salzes verwendeten Pottasche herrühre, oder durch Zufall in das Salz gelangte, mag dahin gestellt bleiben. Uebrigens zeigten auch salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Quecksilberoxyd die Gegenwart von Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure in diesem essigsauren Kali an. Unterschweflige Säure wurde aber auch durch Quecksilberchlorid nicht angezeigt; denn der weisse, flockige, beim Kochen schmutziggelb werdende Niederschlag, welcher durch einen ziemlich starken Zusatz dieses Chlorids, wie immer mit essigsaurem Kali, entstand, löste sich auch in Essigsäure, Sal-

petersäure, Salzsäure und in Salmiak vollkommen wieder auf. Gerade dieser Umstand liess aber, wie im Folgenden klar werden wird, einen wenigstens geringen Antheil von Bleioxyd in dem Salze vermuthen. Wirklich erregte auch ein guter Zusatz von Schwefelsäure allmälig eine sehr geringe weisse Trübung, welche langsam in einen geringen weissen Niederschlag überging. Da dieser nun nach Absonderung der Flüssigkeit auf Zusatz von schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak schwarz, und von Salzsäure nicht wieder weiss wurde, so zeigte er sich auch dadurch als *schwefelsaures* Bleioxyd. Ebenso wurde die Spur von Blei durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in die alkalisch gemachte Auflösung des essigsauren Kalis erkannt, indem sich die Flüssigkeit braun färbte und beim Kochen schwarze Flocken, obgleich in geringer Menge, absetzte, die von Salzsäure nicht aufgelöst wurden. Bis auf Spuren von *Kalk* enthielt das Salz nur Kali als Salzbasis. Demnach war dieses unter dem Titel: *Kali aceticum purum* gehende Salz, wovon 16 Unzen mit 20 ggr. bezahlt worden, verunreinigt mit: vielem *Chlorkalium*, ziemlich vielem *phosphorsauren* Kali, verhältnissmässig vieler *Kieselerde*, äusserst wenig *Kalk* und *schwefelsaurem* Kali, und geringe Spuren von *Bleioxyd* (muthmasslich an Schwefelsäure gebunden).

Da die Güte der Präparate nur nach der überhaupt möglichen oder auf nicht zu kostspielige Weise erreichbaren chemischen Reinheit bemessen werden kann, so darf man jenes Salz unbedenklich für ein völlig verwerfliches Medicament erklären. Schon die Spuren von Blei würden zu diesem Urtheil bestimmen müssen; denn unverantwortlich wäre es, in Heilmitteln auch nur Spuren eines giftigen Stoffes unbeachtet zu lassen, während wir auf das ängstlichste unsere Nahrungsmittel in dieser Hinsicht bewachen. Dafür zeugen unter Andern die polizeilichen Maassregeln

gegen das Ausspülen der Weinflaschen mit bleiernen Schrotkörnern.

Schon vor langer Zeit ist die Zersetzung des Bleizuckers mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Kali, besonders zur Erzielung eines ganz weissen essigsauren Kalis, in Anregung gebracht worden. So redet schon Göttling (*Prakt. Vortheile und Verbesserungen. Weimar*, 1789. *pag.* 29.) von dieser Methode als von einer bekannten und in manchen Apotheken befolgten, und Westrumb (*a. a. O. pag.* 413.) behauptet, dass das essigsaure Kali in fast allen Fabriken aus Bleizucker und Pottasche bereitet werde, und so — höchst wahrscheinlich — ist es geblieben bis auf den heutigen Tag. Leicht ausführbar ist die Methode und sie gewährt guten Gewinn; aber aus Besorgniss vor einer Verunreinigung des Salzes mit Blei hat man sie in keine amtliche Pharmakopoe aufzunehmen gewagt. Im Allgemeinen mögen wir darin beistimmen, können indessen nunmehr die Befürchtung nicht mehr in dem Grade theilen, wie sie von Göttling und besonders von Dörffurth (*Neues deutsches Apothekerbuch, Th.* 2. *Abth.* 2. *pag.* 1067.) ausgesprochen wurde, da wir die Methode und den Grad ihrer Zuverlässigkeit genau und sicher kennen. Die Befolgung der Methode in den Apotheken ist, wie ich meine, viel eher zu gestatten, als der blosse Einkauf des Salzes, gegen welchen schon Westrumb (*a. a. O. pag.* 412.) ausdrücklich protestirt.

Die älteren hierauf bezüglichen Vorschriften bei Westrumb, Dörffurth (*a. a. O.* und *Th. II. Abth. I. pag.* 36.), Göttling, Bucholz (*Göttling's Almanach* 1794. *pag.* 95.), u. A. scheinen zuletzt von Trommsdorff (*dessen Taschenbuch von* 1825) einer näheren Prüfung unterzogen worden zu seyn. Dieser gründliche Chemiker, um den die Wissenschaft nicht weniger trauert, als seine hinterbliebenen Freunde,

gab zur Zersetzung des Bleizuckers dem *schwefelsauren* Kali den Vorzug, theils wohl wegen des geringen Preises dieses Kalisalzes, hauptsächlich aber wohl wegen der damals allgemein und auch jetzt noch sehr verbreiteten irrigen Vorstellung von der gänzlichen Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser und Salzlösungen und von der unschweren Zersetzbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff. Trommsdorff fand nun, dass gleiche Atome essigsauren Bleioxyds und schwefelsauren Kalis in der Kälte sich gegenseitig nicht vollkommen zersetzen. Er schrieb daher vor, das Gemisch der Auflösungen dieser beiden Salze hinlänglich zu kochen, und dann die letzten Antheile des Bleies aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff fortzuschaffen. Seine Vorschrift ist nun von Einigen ganz recipirt worden, namentlich von Dulk (*Comment. z. pr. Pharmacop.* 2. *Aufl. Th. II. pag.* 467.) und Geiger (*Handbuch der Pharmacie.* 4. *Aufl. pag.* 762.) Andere Chemiker und Pharmaceuten, wie Duflos (*Handbuch der pharmaceut. chem. Praxis. pag.* 345.) haben dieselbe dahin modificirt, dass sie zu der filtrirten Flüssigkeit kohlensaures Kali bis zum Aufhören der Fällung hinzuzusetzen, und dann den letzten Rest des Bleies durch Schwefelwasserstoff zu entfernen anrathen. Das dem essigsauren Kali beigemengt bleibende schwefelsaure Kali soll man durch Krystallisation desselben, oder durch Zerfliessenlassen, oder Auflösen des zur Trockne gebrachten essigsauren Kalis in einer gleichen Menge Wassers oder in 4 Theilen Alkohols abscheiden.

Abgesehen von der Umständlichkeit dieses Verfahrens ist die Benutzung des schwefelsauren Kalis überhaupt ganz unzulässig, wie uns unsere Versuche gezeigt haben. Werden nämlich gleiche Atome essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kali in gehörig verdünnter Auflösung mit einander gekocht, gemäss der Vorschrift von Trommsdorff, so

findet sich dennoch in der Flüssigkeit so wohl ein schwefelsaures Salz, als auch ein Bleioxydsalz. Jenes lässt sich eben so wenig durch einen nenen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ganz fortschaffen, als dieses durch schwefelsaures Kali. Fügt man kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit hinzu, so wird zwar der grösste Theil des Bleioxyds gefällt; allein es wird doch noch die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff braun gefärbt und lässt allmälig Schwefelblei fallen. Wenn man nun nach Absonderung des Schwefelbleies die Auflösung schwach ansäuert mit Essigsäure und zur Trockne verdampft, so erhält man zwar ein von Blei vollkommen reines und ganz weisses Salz, dasselbe ist aber ausser mit vielem schwefelsauren Kali auch mit unterschwefligsaurem Kali stark verunreinigt. Macht man dagegen die Flüssigkeit zuvor nicht alkalisch, sondern behandelt man sie sogleich mit Schwefelwasserstoff, so wird auf diese Weise das Blei keineswegeş vollständig entfernt, weil, wie an einem andern Orte (*Annal. der Pharm. B. X. pag.* 71.) gezeigt worden ist, das in einer Salzlösung befindliche schwefelsaure Bleioxyd nicht leicht gänzlich, und wenn Säuren stark vorwalten, überhaupt gar nicht von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt wird. Daher können denn auch in diesem übrigens ganz weissen Salze mittelst der Schwefelsäure noch deutliche Spuren von Blei entdeckt werden. Ausser den schwefelsauren Kali enthält dasselbe auch noch unterschwefligsaures Kali, obwohl weniger, als das erstere Salz.

Auch ist das Nebenproduct, welches bei dieser Methode gewonnen wird, das schwefelsaure Bleioxyd, so nutzlos, dass man auch deshalb diesem Verfahren den Vorzug nicht wohl einräumen kann.

Viel weniger Ungelegenheiten und einen nicht unwichtigen Vortheil hinsichtlich des Nebenproductes bietet die An-

wendung des kohlensauren Kalis zur Zersetzung des Bleizuckers dar. Man dürfte sich wohl darüber wundern, warum nicht vielmehr diese schon von Westrumb (*a. a. O.*) für die damalige Zeit gut beschriebene Methode auch von Trommsdorff herausgehoben und von Andern nach ihm besonders empfohlen worden sey, wenn man nicht überzeugt seyn dürfte, dass sie es gerade ist, welche in den chemischen Fabriken, wo nicht immer, doch gewiss vorzugsweise, befolgt wird. Die Meinung der Chemiker, dass das Bleioxyd nur unvollkommen durch kohlensaures Kali gefällt werde, mag hier mit eingewirkt haben. So viel ist indessen gewiss, dass aus einer mässig verdünnten Auflösung des Bleizuckers das Bleioxyd so vollständig durch kohlensaures Kali, besonders das reine, in der Kälte gefällt werden kann, dass nur höchst geringe Spuren von Blei in der Flüssigkeit zurückbleiben. Da diese in einer kleineren Menge des Salzes, welche man gewöhnlich zur Prüfung verwendet, weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch auch durch Schwefelsäure auffallend angezeigt werden, so dürfte dieses der Grund seyn, warum man die Anwendung des Schwefelwasserstoffs wohl manchmal glaubt übergehen zu dürfen. Dieses kann man aber nur zugeben, wenn das essigsaure Kali lediglich zu chemischen Versuchen benützt werden soll, wogegen eine höchst geringe Beimengung von *unterschwefligsaurem* Kali die medicinische Anwendung des Salzes ganz gewiss nicht beeinträchtigen wird.

Unterschweflige Säure erzeugt sich aber *jedesmal*, wenn Schwefelwasserstoff auf essigsaures Kali auch nur kurze Zeit einwirkt, indem nämlich zuerst ein Theil des essigsauren Kalis in Schwefelkalium und dieses durch den Sauerstoff der Luft in unterschwefligsaures Kali übergeht. Ein starker Ueberschuss von Essigsäure, so wie auch gleichzeitige Erwärmung der Flüssigkeit, verhindern wohl etwas, aber nie-

mals ganz die Entstehung der unterschwefligen Säure. Ihre Menge vermehrt sich dagegen sehr mit der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, und nimmt nicht bedeutend zu, wenn die mit überschüssigem kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit ganz kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Es ist längst bekannt, dass kohlensaure Alkalien und alkalische Erden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, wie unter Andern auch ich in meiner „*Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. pag.* 146.“ ausdrücklich bemerkt habe. Hiernach ist auch die Bemerkung von Buchner, Sohn, in seinen vor Kurzem erschienenen vortrefflichen *Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die kohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden*, „dass in keinem neueren chemischen Buche die Zersetzung alkalischer und erdiger Carbonate durch Schwefelwasserstoff erwähnt werde“, zu berichtigen. Es ist ferner auch bekannt, dass aus den essigsauren Auflösungen des Kobalts, Nickels, Zinks, Mangans und Eisenoxyduls, so wie auch des Eisenoxyds, wie ich an einem andern Orte gezeigt und in meiner Anleitung angeführt habe, durch Schwefelwasserstoff Schwefelmetalle gefällt werden. Dass aber auch essigsaures Kali dadurch und zwar unter angegebenen Umständen eine Zersetzung erleide, zeigten uns erst im vorigen Jahre angestellte Versuche, welche seitdem durch die Mittheilungen von Buchner, den jüng., noch mehr an Zuverlässigkeit gewonnen haben. Man kann das Vorhandenseyn der unterschwefligen Säure in dem aus essigsaurem Bleioxyd bereiteten essigsauren Kali daher nicht mehr als einen Fehler bei der Darstellung des Salzes betrachten (vergl. *Geiger a. a. O. p.* 763.)

Gereinigte Pottasche ist auch hier nicht anzuwenden, weil dadurch das essigsaure Kali mit Chlorkalium und Kieselerde stark verunreinigt, auch die Schwefelsäure durch

das Bleioxydsalz nicht entfernt wird. Jedoch kann dasselbe, durch Wiederauflösen in Wasser von der Kieselerde befreiet, zu manchen chemischen Versuchen recht wohl benutzt werden.

Das nach mannigfach abgeänderten Versuchen als das beste erkannte Verfahren, welches wir schon seit längerer Zeit befolgen zur Erzielung eines vollkommen weissen und möglichst reinen essigsauren Kalis, besteht in Folgendem. Es werden 237,5 Grm. (oder 1 At.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in 720 Grm. destillirtem oder auch Regenwasser mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Ebenso werden 86,6 Grm. (oder 1 At.) trocknes kohlensaures Kali aus Weinstein in 704 Grm. Wasser aufgelöst. Kommt es auf eine geringe Beimengung von Kalk und Kieselerde nicht an, so werden 236,4 Grm. (oder 1 At.) krystallisirter gereinigter Weinstein in einem Tiegel verkohlt, wo dann das mit heissem Wasser ausgezogene kohlensaure Kali unmittelbar verwendet wird. Beide Auflösungen werden nun mit einander vermischt, auch wenn sie noch etwas warm seyn sollten, worauf noch so viel kohlensaures Kali hinzugefügt wird, dass die Flüssigkeit das Curcumäpapier sogleich schwach bräunt. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden wird die klare Flüssigkeit durch weisses Druckpapier filtrirt, und das kohlensaure Bleioxyd mit etwa ¼ so viel Wasser ausgewaschen, als die ganze Flüssigkeit beträgt. Nun wird höchstens 10 Minuten lang ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoffgas (leicht zu entwickeln aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure) hindurchgeleitet. Hierbei entsteht nur eine sehr schwache bräunliche Färbung der Flüssigkeit (welche bei Anwendung der gereinigten Pottasche etwas stärker, bei Benutzung der Lauge aus Weinsteinkohle aber äusserst gering zu seyn pflegt). Die Flüssigkeit wird sogleich erhitzt, bis schwarze Flocken sich ausscheiden, dann mit einigen Tropfen concentrirten

Essigs angesäuert und nach einiger Digestion filtrirt, und nun in einer Porcellanschale bei mässiger Wärme bis zur Trockenheit des Salzes verdampft. Wenn beim Festwerden des Salzes die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen wird, so bekommt das Salz ein krystallinisches Ansehen, und setzt sich nicht fest an die Schale an.

Das so bereitete essigsaure Kali hat eine ganz weisse Farbe, reagirt in mässig verdünnter Auflösung vollkommen neutral, und löst sich in Wasser auf mit reiner schwacher Trübung von Kieselerde. In der völlig klaren Auflösung bringt ein starker Zusatz von Schwefelsäure nicht die allermindeste Trübung hervor, eben so wenig Schwefelwasserstoff eine Färbung, wenn die Auflösung auch cencentrirt und alkalisch gemacht worden ist. Geringe Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Kalk sind gewöhnlich darin zu entdekken, und die unterschweflige Säure beträgt nach den Niederschlägen durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd nur äusserst wenig.

Das kohlensaure Bleioxyd, welches als Nebenprodukt abfällt, enthält etwas mehr basisches essigsaures Bleioxyd, als das gemeine Bleiweiss, in so fern es beim Erhitzen in der Glasröhre nicht blos schmutziggelb oder graulich, sondern dunkelgrau wird. Dieser geringfügige Unterschied verschwindet aber, wenn man dasselbe mit Wasser digerirt, dem ganz wenig kohlensaures Kali beigefügt worden ist. Der diesem Bleiweiss gemachte Vorwurf der Untauglichkeit zur Bereitung des *emplastr. cerussae* ist gewiss nur dann gegründet, wenn der Niederschlag unvollständig von kohlensaurem oder essigsaurem Kali befreiet worden ist, obgleich das Auswaschen desselben gar keine Schwierigkeit macht.

Die Quantität des erhaltenen Bleiweisses beträgt in der Regel nur 67 Procent des angewandten Bleizuckers, während aus gut getrocknetem und ganz unzersetztem Bleizucker 70

Procent gewonnen werden müssten. Vom essigsauren Kali erhält man anstatt 52 Proc. des Bleizuckers in der Regel nur 44 Proc. oder ein wenig mehr. Nach diesen factischen Ergebnissen werden aus 12 Unzen Bleizucker und den zu ihrer Zersetzung erforderlichen 11½ Unze kohlensauren Kalis erhalten 14 Unzen essigsaures Kali und 22½ Unze reines Bleiweiss. Nach der Preisliste einer ausgezeichneten chemischen Fabrik in Sachsen kosten nun 32 Unzen Bleizucker 8 ggr. und 11½ Unze kohlensaures Kali aus Weinstein 20 ggr. Ich habe aber kürzlich in den *Annal. der Pharmac.* gezeigt, dass dieselbe Menge kohlensaures Kali nur 14 ggr. 4 pf. Auslage für den Weinstein verlangt. Die 22½ Unze Bleiweiss haben nach jener Preisliste den Werth von 4 ggr. 6 pf. Wenn man also diese in Abzug bringt, so verlangen die 14½ Unze essigsaures Kali eine Auslage von 16 ggr. 10 pf. für das Material, während sie nach der Preisliste 17 ggr. 6 pf. kosten. Der Unterschied wäre also ganz unbedeutend, wenn in den Fabriken *sal tartari*, und nicht beständig gereinigte Pottasche verwendet würde. So aber erfordern 14½ Unze essigsaures Kali nur eine Ausgabe von 8 ggr. 6 pf., und es bliebe demnach mehr als die Hälfte des Fabrikpreises übrig für die im Allgemeinen sehr geringen Unkosten der Bereitung des essigsauren Kalis.

III. Darstellung des essigsauren Natrons aus Bleizukker vermittelst schwefelsauren oder kohlensauren Natrons.

Von der Darstellung dieses Salzes gilt im Allgemeinen eben das, was vorhin über das Kalisalz angeführt worden ist. Nur das von Glaubersalz freie kohlensaure Natron giebt ein von Schwefelsäure freies essigsaures Natron. Selbst durch Krystallisation des essigsauren Natrons kann das Glaubersalz nur wenig oder gar nicht, das unterschwefligsaure

Natron dagegen beinahe bis auf die allerletzte Spur getrennt werden.

Wir lösen zur Darstellung dieses Salzes 237,5 Grm. (oder 1 At.) Bleizucker in 720 Grm. reinem Wasser auf, vermischen die filtrirte Auflösung mit 179 Grm. (oder 1 At.) krystalleirten kohlensaurem Natron, aufgelöst in 720 Grm. Wasser, fügen noch etwas kohlensaures Natron bis zum schwachen Ueberschusse hinzu, und lassen das Ganze mehrere Stunden lang stehen. Das weitere Verfahren ist ganz so, wie beim essigsauren Kali. Soll das Salz krystallisirt werden, so darf die Flüssigkeit nicht bis zur schwerflüssigen Consistenz abgedampft werden; denn in diesem Falle gerinnet sie völlig zu einer schön krystallinisch-strahligen Masse. Bei hoher Lufttemperatur tritt dieses Erstarren zuweilen erst beim Anrühren der Flüssigkeit ein, begleitet von einer nicht unbeträchtlichen Temperaturerhöhung. Es ist mir einmal begegnet, dass von dieser schnellen Krystallisation die Schale so stark erhitzt wurde, dass sie nicht in der Hand gehalten werden konnte, und das fest gewordene Salz sogleich oberflächlich verwitterte. Diese höchst auffallende Erscheinung, welche vielleicht auch von Lichtentwicklung, die aber unter den gegebenen Umständen nicht zu beobachten war, begleitet wurde, verdient wohl eine weitere Beachtung.

Das essigsaure Kali, und wegen seiner Reinheit von Kieselerde vorzüglich das essigsaure Natron ist, wie ich gefunden zu haben glaube, und nächstens mitzutheilen gedenke, ein ganz vorzügliches Fällungsmittel, welches sowohl in der qualitativen und quantitativen Analyse, als auch bei der Darstellung mehrerer Metalloxyde mit Nutzen angewendet werden kann. Aus dem Vorgehenden geht aber zur Genüge hervor, dass für die Fälle, wo ein geringer Antheil von

Bleioxyd oder von unterschwefliger Säure die chemische Anwendung dieser Salze beeinträchtigt, nichts anders übrig bleibt, als beide Salze aus ganz reinen kohlensauren Alkalien und reiner Essigsäure zusammenzusetzen. Dasselbe gilt auch von dem essigsauren Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von krystallisirtem essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, und zuletzt noch ein wenig ätzendes Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt, so ist die Fällung des Bleies immer nur so weit vollständig, dass schwache Spuren von Blei zurückbleiben, welche sich beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff als eine braune Färbung, und beim Stehen der Flüssigkeit als sehr geringe schwarze Flocken bemerklich machen.

Ueber das Gelbwerden des Bleicerats (Ungt. plumb.);

vom

Apotheker Müller

in Medebach.

Bei der Vermischung von sehr ranzigem Oele oder Fette mit basisch essigsaurem Bleioxyd findet eine sehr ähnliche Erscheinung statt, wie bei der von viel Sauerstoff-haltigem Terpentinöl mit Bleiessig. Es entsteht, wie im Archiv Bd. XI. Heft 1. beschrieben, fast dieselbe Färbung des Oels oder Fettes, nur ist dieselbe viel schwächer. Je älter aber das angewendete Fett oder Oel ist, desto dunkler gefärbt erscheint die Mischung.

Bei Anwendung von frischem reinem Oele oder Fette entsteht keine Farbenveränderung.

Es sind bisher viele Klagen über die Bereitung des *Ungt.*

plumb. der neuen Preuss. Pharmakopoe erhoben, und vieles ist über die Bereitung desselben geschrieben. Die Ursache des Gelbwerdens rührt meines Erachtens nach allein von der Qualität des Fettes her, und nicht, wie einige glauben, vom Bleiessig; denn es ist bekannt, dass das Schweineschmalz, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, schon selbst leicht gelb und ranzig wird, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und vielleicht eine eigenthümliche Säure gebildet wird, welche, wie die in dem rohen Terpentinöl die Eigenschaft besitzt, mit dem Bleiessig eine solche gefärbte Verbindung einzugehen. Dieses bedarf demnach noch einer nähern Untersuchung.

Will man aber eine stets weisse Mischung haben, so wende man zu deren Bereitung frisch ausgelassenes und gut ausgewaschenes Schweineschmalz an, und füge diesem sogleich die erforderliche Menge Bleiessigs hinzu, so ist weder ein Zusatz von Essig noch von *Gummi arabicum* nöthig, da solche nicht gefärbt erscheint.

Zu bemerken ist indess, dass bei noch so frischem Fette ein Zusatz von Wachs die Mischung endlich wieder färbt, und müsste daher die Vorschrift der Pharmakopoe dahin abgeändert werden, dass statt *Ungt. simpl.* blos *Adeps suill. rec.* angewendet würde, wodurch wohl die Wirkung nicht verändert, und die Salbe nur weicher würde.

Es ist übrigens bekannt, dass *Ungt. cereum* sehr bald ebenfalls ein gelbliches Ansehen bekommt, so wie auch ein Anstrich von reinem Bleiweis aus Oel. Woher dieses komme, ist gewiss Jedem bekannt.

Ueber Bereitung reinen Salpeters;

vom

Apotheker J. M. Grote,

in Braunschweig.

Die bisher befolgten Methoden, sich reinen Salpeter zu verschaffen, führen Inconvenienzen mit sich. Bei der, denselben durch gestörte Krystallisation darzustellen, bleibt in den vielen Mutterlaugen eine grosse Menge Salpeter mit dem ganzen Salzsäuregehalte des in Arbeit genommenen Salpeters zurück. — Die andere erfordert die Anwendung des theuern salpetersauren Silbers. Kann man auch das Silber aus dem erhaltenen Chlorsilber wieder gewinnen, so hat man doch immer einen Verlust von Silber, und die Kosten für Tiegel, Feuerung u. s. w.

Auf folgende Weise erreicht man seinen Zweck sehr leicht:

Gepulverten gereinigten Salpeter mischt man mit reiner Salpetersäure (auf 1 Pfund Salpeter etwa 1 Unze Säure), und so viel destillirten Wassers, dass das Pulver zusammen ballt. Diese Masse bringt man in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren mit einem Porzellan- oder Glas-Spatel über Kohlenfeuer zur Trockenheit.

Der Salpeter ist in der Regel jetzt von Salzsäure vollkommen frei; sollte er ja noch eine Spur enthalten, so muss man die Operation mit wenig Salpetersäure wiederholen. Jedenfalls muss man die Masse völlig trocken machen, da sie, so lange sie noch feucht ist, immer Salzsäure enthält. Da das Hineinfallen von Staub während des Abdampfens nicht wohl zu verhindern ist, muss man krystallisiren, und falls der in Arbeit genommene Salpeter schwefelsäurehaltig seyn sollte, — was übrigens bei gutgereinigtem Salpeter des

Handels nicht häufig der Fall ist — der heissen Auflösung eine entsprechende Menge salpetersauren Baryts zusetzen, und das etwa überschüssig zugesetzte durch reines kohlensaures Kali fällen. — Nachdem man den grössten Theil des Salpeters in Krystallen erhalten hat, raucht man die letzte Mutterlauge, welche etwas gelb gefärbt ist, vortheilhaft für die Bereitung des kohlensauren Kalis aus Weinstein, zur Trockenheit ab.

Da diese Reinigungsart so wenig kostspielig und mit so geringer Mühe verbunden ist, so wende ich seit längerer Zeit nur den so gereinigten Salpeter für die Receptur an. Ist man im Besitze einer einigermassen grossen Porzellanschale, so kann man bequem in einem halben Tage 16 bis 20 Pfund Salpeter von Salz- und Schwefelsäure (wenn er letztere enthalten sollte) befreien.

Soll der Salpeter zur Bereitung reiner Salpetersäure verwandt werden, so hat man natürlich das Krystallisiren nicht nöthig, kann auch statt der Salpetersäure die wohlfeilere mit einem Theile Wasser verdünnte engl. Schwefelsäure nehmen.

Es mag dies ein Fingerzeig für Scheidewasserfabrikanten seyn. Da sich auf obige Weise sehr leicht grosse Massen Salpeters von Salzsäure befreien lassen, so wird es ihnen leicht seyn, ein von Salzsäure völlig reines Scheidewasser in den Handel zu bringen.

Dass sich diese Reinigungsmethode auch bequem zur Bereitung von reinem salpetersauren Natron aus Chilisalpeter anwenden lässt, brauche ich wohl kaum zu erwähnen.

Ueber Darstellung von Zinnoxydul;

von

S. A. Sandall.

Die Darstellung von Zinnoxydul ist nach den chemischen Handbüchern mit manchen Schwierigkeiten verknüpft, nach folgenden Versuchen habe ich das Oxydul am reinsten erhalten. Man bereitet eine Auflösung von Zinnchlorür durch Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure, wobei man stets einen Ueberschuss des Metalls erhalten muss, die Auflösung wird dann zur Trockne verdunstet, während man eine Zinnstange darin liegen lässt, um die Bildung von Chlorid zu verhindern. Das trockne Chlorür wird dann gewogen und mit seinem Aequivalent oder etwas mehr krystallisirtem kohlensauren Natron in einem Mörser zusammengerieben, worauf die Mischung bald flüssig wird, man lässt sie dann in einer Abrauchschale verdunsten unter stetem Umrühren, bis sie durch und durch schwarz geworden ist, worauf man mit heissem Wasser auswäscht, das Oxydul auf einem Filter sammelt und in mässiger Wärme trocknet. Das so dargestellte Oxydul hat eine sehr schöne blaulich schwarze oder schieferartige Farbe, ist sehr leichtlöslich in Chlorwasserstoffsäure, und fängt Feuer und brennt, wenn es in der Luft bis zur dunkeln Rothglühitze erhitzt wird, wodurch es zu Peroxyd sich oxydirt. (*The Lond. and Edinb. phil. Magaz. etc.* 3 *Ser. XII.* 216.)

Ueber Quecksilberterjodid;

von

Robert Hunt.

So viel ich weiss, kennt man bis jetzt nur zwei Verbindungen von Jod und Quecksilber, das gelbe Jodür und

scharlachrothe Jodid. Wenn man aber in eine gesättigte Auflösung von Jodkalium so viel Jod auflöst, als dieselbe aufnehmen kann, und dann Quecksilberchlorid zusetzt, so entsteht kein scharlachrother, sondern ein purpurbrauner Niederschlag, dessen Zusammensetzung ist:

Jod	3 At.	$126 \times 3 =$	378	72,1
Quecksilber	1 —		202	27,9
			580.	100.

An der Luft so wie durch Wärme wird das Terjodid zu Jodid zersetzt, auch durch Alkohol, welcher demselben 1 At. Jod entzieht; wenn es aber in einer starken Glasröhre, die mit kohlensaurem Gas oder Aetherdunst gefüllt und zugeschmolzen ist, über der Spiritusflamme erhitzt wird, so sublimirt es in dunklen bernsteinfarbenen Nadeln, die luftbeständig sind.

Von einer heissen Auflösung von Chlornatrium wird es aufgenommen, und beim Erkalten scheiden sich dann schwarze fasrige Krystalle ab, deren Zusammensetzung noch zu untersuchen ist.

Wenn man der Auflösung des Quecksilberchlorides etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so wird das gefällte Terjodid luftbeständiger. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. Vol. XII.* 27.)

Ueber Auflöslichkeit des Quecksilbers und des Quecksilberoxydes in Wasser.

Nach Versuchen von Herrn Dr. Wiggers in Göttingen ist das Quecksilber etwas auflöslich in Wasser, und soll darauf die Wirksamkeit der früher gebräuchlichen *Aqua mercurialis ad vermes* beruhen. (S. diese Zeitschrift II. R.

Bd. XII. 115.) Nach Versuchen, die auf Veranlassung Chevallier's von Paton und Favrot in Paris, nach Wigger's Angaben, angestellt wurden, liess sich aber in dieser Zubereitung die Gegenwart von Quecksilber nicht entdecken.

Nach Dŏnavan, Guibourt und Thomson soll das Quecksilberoxyd in Wasser etwas auflöslich seyn, was aber von Ure und andern bestritten wurde. Es liess sich mit L. Gmelin annehmen, dass erstere ein Oxyd anwendeten, welches noch eine Spur Nitrat enthalten habe. Um über diesen Gegenstand Gewissheit zu haben, hat R. Marchand (*Poggend. Annal. XLII.* 459) eine Reihe Versuche mit völlig reinem Oxyd angestellt, welches dazu noch so erhitzt worden war, dass ein Theil in Quecksilbermetall und Sauerstoff zerfiel. Dieses Oxyd wurde mit Wasser gekocht, und die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak deutlich braun gefärbt, selbst noch war dieses der Fall mit der zwanzigsten Auskochung, und mit Oxyde, das zuvor mit kaustischer Kalilösung gekocht worden war.

Boudet hat diese Versuche mit Quecksilberoxyd, das durch Erhitzen für sich dargestellt war, wiederholt (*Journ. de Pharmac. XXIV.* 224), und dieselben Resultate erhalten, so dass also mit Gewissheit anzunehmen ist, dass das Quecksilberoxyd in heissem Wasser etwas löslich sey; kaltes Wasser wirkte nicht darauf, mit kochendem Wasser aber erhielt Boudet eine Flüssigkeit, die Veilchensaft grün färbte, geröthetes Lackmuspapier blau machte, und worin Schwefelwasserstoff-Ammoniak einige schwärzlichte Flocken abschied.

Zweite Abtheilung.

Mineralwässer und Bäder.

Chemische Untersuchung der Salzlauge des Soolbades zu Unna;

von

Rudolph Brandes.

Das seit einigen Jahren bestehende Soolbad zu Unna, in der Königl. Preussischen Provinz Westphalen, wird mit vielem Erfolg in solchen Krankheiten benutzt, wo Soolbäder angezeigt sind. Man verwendet zu den Bädern die Mutterlauge der Salzsoole der nahe bei Unna gelegenen Saline Königsborn.

Eine Analyse dieser Mutterlauge musste wünschenswerth seyn, nicht nur um im Allgemeinen eine nähere Kenntniss derselben zu erhalten, sondern auch insbesondere, um bestimmt zu wissen, ob und wie viel Brom in derselben enthalten sey, da diesem Körper wegen seiner bedeutenden Wirkung ein grosser Antheil der Heilerfolge mit zugeschrieben wird, welche Soolbäder leisten, wenn sie Brom enthalten, und namentlich sind dadurch die von Kreuznach, worin dieser Stoff so sehr reichlich enthalten ist, in grossen Ruf gekommen.

Aus diesem Grunde wurde ich von der Badedirektion des Soolbades bei Unna ersucht, eine Analyse der Mutterlauge der Soole von Königsborn vorzunehmen, und von gedachter Direktion ein mit der Mutterlauge gefüllter Ballon mir zugesandt.

Versuch.

1) Die Mutterlauge von Königsborn ist durchsichtig gelblich und sehr concentrirt, ihr spec. Gew. = 1,301.

2) Beim Abdampfen liefert diese Lauge erst würflichte Krystalle von Kochsalz, und nach weiterm Verdampfen und ruhigem Hinstellen gerinnt das Ganze zu einem dichten weissen, meist aus kleinen Prismen bestehenden Salzkuchen. Dieses letztere Salz ist sehr hygroskopisch.

3) *Oxalsaures Ammoniak* und *kaustisches Kali* bringen in der Mutterlauge reichliche Niederschläge hervor.

Platinchloridlösung verursacht darin einen gelben körnigen verhältnissmässig sehr reichen Niederschlag, *Chlorbaryum* dagegen eine kaum wahrnehmbare Trübung.

Salpetersaures Silberoxyd bringt, wie zu erwarten, einen sehr bedeutenden Niederschlag hervor, der in Ammoniak bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand wieder auflöslich ist.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass in der Mutterlauge enthalten sind: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnium; dass nur eine Spur eines schwefelsauren Salzes darin sich findet; endlich, dass eine Jodverbindung, obwohl in geringer Menge, darin vorkommen dürfte.

4) Leitet man in eine ziemliche Portion der Mutterlauge, 5 — 10 Unzen, Chlorgas, und fügt dann Stärkmehl zu, so nimmt dasselbe zwar nach einiger Zeit einen blaulichen oder violetten Schein an, in der That aber ist derselbe so schwach, dass ein geübtes Auge dazu gehört, um eine Reaction von Jod darin zu erkennen, aber nach kurzer Zeit färbt das Stärkmehl sich gelblich, darauf röthlichgelb, und deutet damit die Anwesenheit von Brom an.

5) In ein Pfund der Mutterlauge wurde Chlorgas geleitet, und dann die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Dieser färbte sich sofort hyacinthroth, ganz wie die Auflösung des Broms in Aether. Der Aether wurde abgeschieden, und in Kalilauge gebracht, es entstand eine völlige Entfärbung

des Aethers, und nach Verdampfen der Auflösung bekam man eine weisse Salzmasse.

6) Da aus dem letzten Versuche die Gegenwart des Broms in der Mutterlauge bestimmt hervorging, so wurden, um in einem grösseren Maassstabe davon die Ueberzeugung zu gewähren, 20 Pfund der Mutterlauge in mässiger Wärme verdampft, und von einem grossen Theil der Salze, die herauskrystallisirten, befreiet. Die Lauge, welche von der Salzmasse geschieden war, wurde darauf mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt, so lange bis dadurch kein Niederschlag mehr bewirkt wurde, der gebildete Gyps durch ein Colatorium abgesondert, die Flüssigkeit verdunstet, und eine Masse Salz noch auskrystallisirt. Der Rest der Salzlauge, welche nach Entfernung des auskrystallisirten Salzes hinterblieb, wurde in eine Tubularretorte gegeben, eine Unze Mangansuperoxyd und einige Unzen Salzsäure zugesetzt, und dann mässig erwärmt. Die Retorte communicirte mit einem Recipienten, der in einer kaltmachenden Mischung stand. Es gingen Dämpfe über, die anfangs meist aus Chlor bestanden, bald aber, als die Hitze etwas stärker einwirkte, entwickelten sich auch Dämpfe von Chlorbrom und von Brom, und in den Recipienten verdichtete sich eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Man brachte in denselben etwas Auflösung von kaustischem Kali, und liess die Erwärmung der Retorte so lange unterhalten, bis keine gefärbten Dämpfe sich mehr entwickelten. Die im Recipienten befindliche Flüssigkeit wurde verdunstet, das erhaltene Kalisalz geglühet, dann in Wasser gelöst und durch die Auflösung Chlorgas hindurchgeleitet. Als hierauf die Auflösung mit Aether geschüttelt wurde, erhielt man eine intensiv hyacinthrothe Auflösung von Brom in Aether.

7) Der vorstehende Versuch bekräftigte nicht nur die Anwesenheit des Broms in der Mutterlauge, sondern zeigte

noch, dass eine nicht unbedeutende Menge desselben darin vorhanden sey. Um so weit es bei den jetzt noch unvollkommenen Methoden der Abscheidung des Broms aus seinen Salzen und der Scheidung desselben von Chlor möglich ist, einigermassen die Menge des Broms zu bestimmen, wurden durch 6 Pfund Mutterlauge eine kurze Zeit ein Strom Chlorgas hindurchgeleitet, und darauf die Flüssigkeit sogleich mit einer reichlichen Portion Aether geschüttelt. Dieser war darnach sehr intensiv gefärbt; so wie derselbe über der Salzflüssigkeit sich abgesetzt hatte, wurde er mittelst eines mit einer Kautschuckhaut versehenen Stechhebers abgenommen und in eine Auflösung von kaustischem Kali gebracht. Die Mutterlauge wurde dann noch zweimal auf dieselbe Weise mit Aether behandelt. Beim dritten Male zeigte der Aether kaum noch eine Spur von Färbung. Derselbe Versuch wie oben wurde noch zweimal, jedesmal mit 6 Pfund Mutterlauge angestellt. Es wurde auch hierbei, wie ich oben bemerkte, der Chlorstrom nur kurze Zeit durch die Flüssigkeit geleitet. Auf diese Weise hatte man also von 18 Pfunden Mutterlauge das Brom abgeschieden und in die Kaliflüssigkeit gebracht. Diese wurde nun von dem Aether getrennt, die Auflösung der entstandenen Kaliverbindungen zur Trockne gebracht, und der erhaltene Salzrückstand, um das gebildete dabei befindliche bromsaure und chlorsaure Kali in Bromkalium und Chlorkalium zu verwandeln, stark geglühet, die Salzmasse nach Erkalten in Wasser aufgelöst, neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der sich in seiner Farbe schon wesentlich vom Chlorsilber unterschied, indem er eine fast zeisiggelbe Farbe besass, auch nicht so käsig geronnen war wie dieses, sondern mehr zusammenhängende Massen bildete. Dieser Niederschlag wurde ausgewaschen und in einer Porzellanschale auf einem Sandbade

scharf getrocknet, bis er an Gewicht nicht mehr abnahm. Er betrug jetzt 47 Gran. Eine bestimmte Menge dieses Niederschlages liess man bis zum Schmelzen glühen, er erlitt aber dadurch keinen weitern Gewichtsverlust. Dieser Niederschlag bestand aus Bromsilber, er musste aber auch eine gewisse Menge Chlorsilber enthalten. Es wurde zur näheren Bestimmung des Bromgehaltes eine bestimmte Menge der Silberverbindung in eine zuvor tarirte Glaskugel gebracht, die in der Mitte einer Röhre ausgeblasen war, und durch diese ein Strom Chlorgas geleitet, welcher zuvor eine mehr Fuss lange mit geschmolzenen Chlorcalciumstückchen gefüllte Röhre passirte.

Die Kugel mit der Silberverbindung wurde dabei in nach und nach verstärkter Glühhitze erhalten. Es wurden alsbald Bromdämpfe abgeschieden, und als der Versuch eine geraume Zeit weiter fortgesetzt war, und doch keine Bromdämpfe mehr erschienen, man der völligen Zersetzung also gewiss seyn konnte, wurde die Kugel wieder gewogen, und das Gewicht des Chlorsilbers bestimmt, welches sie jetzt enthielt. Auf diese Weise gaben 13,5 Gran des Gemenges von Bromsilber und Chlorsilber 11 Gran reines Chlorsilber. Wenn man nun (vergl. *Rose's Handbuch der analytischen Chemie 4. Aufl.* 572) die Differenz in dem Gewichte des Gemenges von Bromsilber und Chlorsilber, und dem nach dem Versuch gebliebenen reinen Chlorsilber mit 1,826 multiplicirt, was darauf beruhet, dass sich die Brommenge zu jenem Unterschiede verhält, wie das Atomgewicht des Broms zur Differenz der Atomengewichte des Broms und Chlors, so erhält man $13,5 - 11 = 2,5 \times 1,826 = 4,565$ Gran *Brom.*

Wird dieses Resultat auf das ganze Gewicht des Gemenges von Bromsilber und Chlorsilber berechnet, welches, wie oben angegeben, 47 Gran betrug, so erhalten wir 15,89 Gran *Brom.* Diese Menge Brom entspricht 37,84 Gran Bromsil-

ber, und musste also in dem obigen Gemenge beider Haloide sich finden, welches daher nur 9,16 Gran Chlorsilber enthalten konnte.

8) Die geringe Beimischung von Chlorsilber, welche in dem im vorigen Versuche enthaltenen Gemenge sich fand, liess mich vermuthen, dass noch nicht alles Brom aus der Mutterlauge abgeschieden seyn möchte, obwohl man bekanntlich gern ein zu langes Einströmen von Chlor vermeidet, um durch Fortführen sich bildenden Chlorbroms keinen bedeutenden Verlust an Brom zu erleiden. Ich hielt es daher für angemessen, einige Versuche über diesen Punkt anzustellen. In ein halb Pfund Mutterlauge wurde 3 Minuten lang Chlorgas geleitet, und dann die Lauge mit Aether geschüttelt, in ein anderes liess man 10, in ein drittes halbes Pfund Mutterlauge 15 Minuten lang Chlorgas strömen, und jede Flüssigkeit ebenfalls mit Aether behandeln. In dem ersten Versuche war der Aether fast ungefärbt geblieben, in dem zweiten war er tief hyacinthroth, in dem dritten aber wieder weniger gefärbt. Es liess sich hieraus deutlich abnehmen, dass der Versuch der Bromabscheidung mittelst Chlor mit gehöriger Umsicht zu bewerkstelligen ist.

Da sich aus den vorstehenden Versuchen weiter ergab, dass der Bromgehalt der Mutterlauge schon sehr ansehnlich, und mit einer weit geringeren Menge Mutterlauge ein sicheres Resultat jetzt zu erzielen war, so wurden 2 Pfund der Mutterlauge auf die oben bemerkte Weise 10 Minuten lang mit Chlorgas behandelt, dann drei Unzen Aether darauf gegossen und nun umgeschüttelt, die dunkelrothe Aetherflüssigkeit mit Auflösung von Aetzkali in Berührung gebracht, und das Auswaschen mit Aether noch zweimal wiederholt.

Die Mutterlauge wurde darauf wieder aufs Neue der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, und wieder mit Aether behandelt, der sich hiernach aufs neue sehr roth gefärbt

zeigte, so dass also durch das zum zweitenmale eingeleitete Chlorgas aufs Neue noch Brom abgeschieden war. Nachdem dieses in Aether aufgelöst und der Aether entfernt war, wurde das ganze Verfahren mit Chlor u. s. w. noch zweimal wiederholt und erst zum letztenmale hatte der Aether sich nicht mehr gefärbt. Der sämmtliche bromhaltige Aether war auf dieselbe Weise wie in 7. rasch mit der Auflösung von kaustischem Kali in Berührung gebracht und die Auflösung, wie ebendaselbst angegeben, verdampft, der Rückstand geglühet und aufgelöst, neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd die Auflösung gefällt. Der Niederschlag wurde in kaust. Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und durch Uebersättigung des Ammoniaks wieder hervorgebracht. Der hier gewonnene Niederschlag hatte nun zwar noch ein gelblichweisses Ansehn, aber keinesweges mehr die zeisiggelbe Farbe des in 7. erhaltenen, und er musste nach seinem Ansehn eine bedeutende Menge Chlorsilber enthalten, auch betrug sein Gewicht 43 Gran. Von diesem Niederschlage wurden 21,4 Gran, eben so wie in 7., durch getrocknetes Chlorgas zersetzt. Sie lieferten 19 Gran Chlorsilber. Jene 43 Gran des Gemenges von Chlorsilber und Bromsilber würden sonach 38,18 Gran Chlorsilber geliefert haben. Die Differenz zwischen 43 und $38{,}18 = 4{,}82 \times 1{,}826 = 8{,}80132$ zeigt uns in letzter Zahl eine Menge Brom an, die diejenige im vorigen Versuch um Vieles übertrifft. In den 43 Gran des Gemenges der Silberhaloide waren sonach 20,9 Bromsilber und 22,1 Chlorsilber vorhanden. Nach diesem Versuch haben wir also in einem Pfunde Mutterlauge 4,40 Gran *Brom,* oder in 100 Theilen 0,058 Theile.

9) Das Verhalten des Niederschlages, welchen salpetersaures Silberoxyd in der Mutterlauge hervorbringt gegen Ammoniak, so wie die Reactionen der Mutterlauge gegen Stärkmehl und besondere Versuche mit einer reichlichen

Menge Mutterlauge, die mit schwefelsaurem Kupferoxydul und schwefels. Eisenoxydul behandelt wurde, zeigten die Gegenwart von Jod an, obwohl die beiden letzten Versuche keine sehr deutliche Reactionen zu erkennen gaben. Bei der grossen Menge von Chlornatrium, welche die Mutterlauge enthält, wird die Auflösung des gefällten Chlorsilberniederschlages durch Ammoniak gegen Ende sehr erschwert; ich verfuhr daher auf die Weise, dass ich 200 Gran der Mutterlauge mit Ammoniak versetzte, so dass alles dadurch Fällbare abgeschieden wurde, und dann noch eine zuvor bestimmte Menge Ammoniak in Ueberschuss zufügte, um alles Chlorsilber, welches das salpetersaure Silberoxyd fällen würde, wieder aufzulösen. Es wurde darauf die nöthige Menge salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, und eine fast völlige Auflösung des entstandenen Silberhaloides bewirkt. Nur einen geringen Rückstand liess der Ammoniaküberschuss ungelöst, dieser wurde durch Absetzenlassen gesammelt, in eine kleine Glasröhre gebracht und mit Ammoniak behandelt, und darauf mit Essigsäure, wodurch unter schwachem Aufbrausen durch Entwicklung von Kohlensäure ein geringer Theil des Niederschlages wieder aufgelöst wurde. Endlich befreite man das ungelöst Gebliebene von aller anhängenden Essigsäure, und liess es in einem Uhrgläschen trocknen, welches zuvor tarirt worden war.

Die Gewichtszunahme betrug 0,11 Gran. Die Substanz wurde mit etwas Kalilauge in einem Platinlöffel eingetrocknet, geglühet, dann mit Wasser in ein Uhrgläschen gebracht, und etwas verdünnte Schwefelsäure, die mit Stärkmehl vermischt war, mittelst eines Glasstabes zugerührt. Das Stärkmehl nahm nach und nach eine hellblaue Farbe an. Die Gegenwart von Jod war hiernach erwiesen, und 200 Gran der Mutterlauge würden nach den erhaltenen 0,11 Gran Jodsilber 0,058 Gran und 100 Mutterlauge folglich 0,029 *Jod* enthalten.

10) Zur Bestimmung des Salzgehaltes der Mutterlauge wurden 100 Gran derselben über Schwefelsäure eingetrocknet und dann einer nach und nach verstärkten Glühhitze ausgesetzt. Es blieb ein Rückstand, der 29,18 Gran wog. Dieser Rückstand löste sich in Wasser nicht völlig wieder auf, sondern schied in Folge durch die Einwirkung der Hitze zersetzten Chlormagniums etwas Bittererde ab.

11) 100 Gran der Mutterlauge wurden mit der zu ihrer Zersetzung nöthigen Schwefelsäure vermischt, die Entfernung des Wassers, so weit es anging, durch Stehenlassen über Schwefelsäure vorgenommen, dann durch mässiges Erwärmen, und endlich in starker Glühhitze der Ueberschuss der Schwefelsäure entfernt. Alle Basen waren hierdurch in schwefelsaure Salze übergeführt, deren Gewicht 34 Gran betrug.

12) 100 Gran der Mutterlauge wurden mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum vermischt, nach mehren Tagen hatte sich ein geringer weisser Absatz gebildet, dessen Menge aber nur 0,1 Gran Schwerspath betrug, = 0,034 Gran Schwefelsäure. In der Mutterlauge ist daher nur *eine Spur einer schwefelsauren Verbindung* enthalten.

13) 100 Gran der Mutterlauge wurden mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der dadurch entstandene Niederschlag von oxalsaurem Kalk wurde in einem Porcellantiegel mit Schwefelsäure gebrannt und völlig in schwefelsauren Kalk umgewandelt, dessen Menge 12,33 Gran betrug, die 5,108 Gran Kalk enthalten.

14) Die oben (13) von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt und nach völliger Ausfällung der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglühet. Die Menge desselben betrug jetzt 9,30 Gran phosphorsaure Bittererde, was 3,410 Bittererde anzeigt.

15) 100 Gran Mutterlauge wurden mit Weingeist vermischt und dann mit Platinchlorid versetzt, es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag. Das Ganze wurde verdunstet, der Rückstand mit schwachem Weingeist übergossen, wodurch 7,5 Gran Chlorplatinkalium ungelöst zurückblieben, was 1,450 Gran Kali ergiebt.

16) 100 Gran der Mutterlauge wurden mit salpetersaurem Silberoxyde niedergeschlagen, der dadurch entstandene Niederschlag, ausgewaschen, getrocknet und bis zum Schmelzen geglühet, betrug 74,0 Gran. Sehen wir diesen Niederschlag vorläufig als reines Chlorsilber an, so würde derselbe 18,256 Gran Chlor anzeigen.

17) Nach den Resultaten der vorstehenden Untersuchung haben wir in 100 Theilen der Mutterlauge gefunden:

Chlor	18,256
Brom	0,058
Jod	0,029
Schwefelsäure . .	0,034
Bittererde	3,410
Kalk	5,108
Kali	1,450.

Es bleibt noch übrig, die Menge des Natrons zu finden.

100 Gran Mutterlauge gaben durch Behandeln mit Schwefelsäure (in 11.) 34 Gran schwefelsaurer Salze. Diese mussten bestehen aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia, nebst schwefelsaurem Natron. Da wir die Menge der drei ersten Salze bestimmen können, so sind wir auch im Stande, die des schwefelsauren Natrons und aus dieser die des Natrons zu berechnen.

5,108 Kalk	=	12,299 schwefels. Kalk
3,410 Bittererde	=	9,975 schwefels. Bittererde
1,450 Kali	=	2,671 schwefels. Kali
		24,945.

Die Summe der schwefelsauren Salze nach 11. war 34. Wir erhalten also 34 — 24,945 = 9,055 für die Menge des schwefelsauren Natrons und darin sind enthalten 3,968 Natron.

Die 0,034 Gran Schwefelsäure, an Kalk gerechnet, geben 0,057 Gran schwefelsauren Kalk, die 0,023 Kalk enthalten. Von der gefundenen Kalkmenge 5,108 bleiben also noch 5,085 übrig. Dieser Kalk, so wie die übrigen Basen, sind als Haloidmetalle zu berechnen, und die Basen daher auf ihren Zustand als Metall zurückzuführen.

Die Bestandtheile der Mutterlauge ergeben sich hiernach in 100:

Chlor	18,256
Brom	0,058
Jod	0,029
Schwefelsäure . .	0,034
Kalk	0,023
Calcium	3,657
Magnium . . .	2,090
Natrium	2,953
Kalium	1,204.

18) Versuchen wir diese Bestandtheile zu binären Verbindungen zu vereinigen, und nehmen wir mit Wahrscheinlichkeit an, dass das Brom an Magnium gebunden ist, so erhalten wir 0,067 Brommagnium, da 0,058 Brom 0,009 Magnium aufnehmen. Vereinigen wir das Jod mit Magnium aus demselben Grunde, so erhalten wir 0,032 Jodmagnium, da 0,029 Jod 0,003 Magnium aufnehmen.

Für Magnium, welches an Chlor zu rechnen ist, bleiben hiernach 2,090 — (0,009 + 0,003 = 0,012) = 2,078 übrig. Diese 2,078 Magnium nehmen 5,809 Chlor auf, wodurch 7,887 Chlormagnium resultiren.

1,204 Kalium nehmen 2,088 Chlor auf, welches 2,292 Chlorkalium giebt.

2,953 Natrium erfordern 4,493 Chlor, woraus 7,446 Chlornatrium resultiren.

3,657 Calcium verbinden sich mit 6,334 Chlor zu 9,985 Chlorcalcium.

Die Chlormengen, welche wir hier berechnet haben, sind: 5,809 + 1,088 + 4,493 + 6,334 = 17,724. Diese 17,724 Chlor entsprechen 71,9 Chlorsilber. Oben in Versuch (16) haben wir 74,0 Gran Chlorsilber erhalten, was 18,256 Chlor entspricht, wenn man das Jod und Brom nicht berücksichtigt, die in dem Niederschlage mit enthalten seyn mussten. Werden deren Mengen aber berücksichtigt und mit 0,058 + 0,029 = 0,087 noch abgezogen, so bleiben 18,169 für Chlor übrig, was mit der Berechnung möglichst genau übereinstimmt.

In dem Vorstehenden finden wir nun alle Data, um uns über die Zusammensetzung der Mutterlauge eine möglichst richtige Vorstellung zu machen. Es werden darnach in 100 Theilen derselben enthalten seyn:

Brommagnium	0,067
Jodmagnium	0,032
Chlornatrium	7,446
Chlorkalium	2,292
Chlorcalcium	9,985
Chlormagnium	7,887
schwefelsaurer Kalk . .	0,057
	27,766.

Diese Summe der festen Bestandtheile stimmt nahe mit dem Resultate des Versuchs 10. überein, nach welchem die Mutterlauge 29,18 % fester Bestandtheile ergab.

1 Pfund à 16 Unzen der Mutterlauge würde folglich enthalten:

	Gran
Brommagnium	5,146
Jodmagnium	2,458
Chlornatrium	571,883
Chlorkalium	176,026
Chlorcalcium	762,240
Chlormagnium	605,722
schwefelsauren Kalk .	4,378
	2127,821.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich, dass die Mutterlauge der Soole von Königsborn durch die Masse der darin enthaltenen leichtlöslichen Chlorverbindungen nicht nur, sondern auch durch einen verhältnissmässig sehr ansehnlichen Gehalt von Brom und auch an Jod in medicinischer Rücksicht, als Badewasser, sehr grosse Aufmerksamkeit verdient, und der Benutzung bei angezeigten Fällen in hohem Grade werth ist. Man kann annehmen, dass in 100 Pfund dieser Mutterlauge über 2 Loth Brommagnium und 1 Loth Jodmagnium vorhanden sind. Wegen der unvermeidlichen Verluste, die bei der Abscheidung des Broms stattfinden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Menge desselben in der Mutterlauge noch etwas grösser ist, als sie durch die Analyse gefunden wurde.

Dritte Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Prüfung eines im Handel vorkommenden gepülverten Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd und an fremden Bestandtheilen;

vom

Apotheker Dr. *Geiseler*,

zu Königsberg in der Neumark.

Im Sommer des Jahres 1831 erhielt ich von einer Droguериehandlung gepülverten Braunstein, dessen ich mich

zur Bereitung des Chlorkalkes bedienen musste, da dieser eben so wenig, wie ganzer Braunstein in jener Zeit der Cholerasperre durch den Handel sogleich angeschafft werden konnte. Schon damals fiel es mir auf, dass eine verhältnissmässig grosse Menge Braunstein so wenig Chlor lieferte; später wurde meine Aufmerksamkeit noch mehr rege, als bei der Bereitung des Chlorwassers 6 Unzen des Braunsteinpulvers mit der angemessenen Menge Schwefelsäure und Salzsäure, die sonst gewöhnlich 16 bis 17 Quart Chlorgas geben, nur etwa 4 Quart davon entwickelten und als dasselbe Braunsteinpulver, zur Entbindung von Sauerstoffgas benutzt, ein Gas entliess, von dem nur die letzten Antheile wirklich Sauerstoff waren. Der Braunstein wurde aus diesen Gründen vorläufig zurückgestellt, jetzt aber eine Untersuchung desselben unternommen.

Zweck dieser Untersuchung war es zwar insbesondere nur, den Gehalt des in Rede stehenden Braunsteins an reinem Manganhyperoxyd zu ermitteln, doch benutzte ich auch die sich darbietenden Umstände, um die übrigen Bestandtheile desselben zu erforschen und nahm die Gelegenheit wahr, um mich im Allgemeinen über einige mir leicht ausführbar scheinende Methoden zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Manganhyperoxydgehalt zu belehren.

Die von mir mit dem zu prüfenden Braunsteine angestellten Versuche sind folgende:

1) Nach der Vorschrift von Thomson (*Archiv d. Ph. 2. R. VIII.* 68.) wurden 75 Gran Kleesäure in 600 Gran dest. Wassers aufgelöst, die Auflösung in einen kleinen Kolben mit langem Halse, der 50 Gran des fein geriebenen Braunsteins enthielt, gegossen und 200 Gran koncentrirter Schwefelsäure hinzugethan. Das durch entweichende Kohlensäure bedingte Aufbrausen war nur unbedeutend; der leicht bedeckte Kolben, dessen Gewicht nebst Inhalt mit Hinzurech-

nung des Gewichts der auf einmal zugesetzten Schwefelsäure bekannt war, fand sich bei dem nach 24 Stunden vorgenommenen Wägen um 19 Gran leichter und zeigte also nach Thomson's Angabe einen Gehalt von 38 *pro Cent* Manganhyperoxyd im Braunstein an. Thomson bemerkt zwar ausdrücklich, dass nur annähernd auf diese Weise die Menge des Hyperoxydes ermittelt werde, doch ist er der Meinung, dass der Irrthum kaum 1 *pro Cent* betragen könne. Dem dürfte aber wohl nicht ganz also seyn, besonders dann nicht, wenn, wie Versuch 2. zeigt, der Braunstein kohlensaure Salze enthält.

2) 50 Gran des Braunsteins, fein zerrieben und mit sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, zeigten ein deutlich bemerkbares Aufbrausen von entweichender Kohlensäure. Die vorsichtig abgegossene und durch Auswaschen des zurückgebliebenen Braunsteins mit dest. Wasser erhaltene Flüssigkeit zeigte nachstehendes Verhalten: Schwefelwasserstoff erzeugte keinen Niederschlag, es schied sich nach einiger Zeit nur Schwefel ab; salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt bewirkten schwache Trübung, oxalsaures Ammoniak aber einen bedeutenden Niederschlag, Cyaneisenkalium blaue Färbung; nach Niederschlagung des Eisens und vielleicht vorhandener Thonerde durch kohlensaures Ammoniak, brachte phosphorsaures Ammoniak keinen Niederschlag hervor und bewies die Abwesenheit von Magnesia. Von den angezeigten in der salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen Stoffen, nämlich schwefelsauren und salzsauren Salzen, Eisen und Kalkerde, war unzweifelhaft die letztere, da beim Uebergiessen des Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure Aufbrausen entstanden war, mit Kohlensäure verbunden im Braunstein enthalten gewesen und konnte auf das unter 1. erhaltene Resultat einen bedeutenden Einfluss ausgeübt haben.

Dies war auch in der That der Fall gewesen, denn als der mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschene Braunstein, wie bei Versuch 1., mit einer Auflösung von 75 Gran Kleesäure in 600 Gr. Wasser und 200 Gr. Schwefelsäure übergossen war, zeigte sich nach 24 Stunden ein Gewichtsverlust von 16 Gran, der nur einen Gehalt von 32 *pro Cent* Manganhyperoxyd angiebt. Es würde also der Prüfung des Braunsteins auf seinen Manganhyperoxydgehalt nach Thomson's Vorschrift immer ein Auswaschen des Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure vorangehen müssen, wenn man ein richtiges Resultat erhalten will, aber auch dann werden Abweichungen von der Wahrheit kaum zu vermeiden seyn. Denn 1) ist die Berechnung an sich nicht ganz richtig, da das Gewicht von 2 At. Kohlensäure (552,874) dem Gewichte von 1 At. Manganhyperoxyd (545,900) nicht ganz gleich ist, 2) aber ist selbst, wenn man annimmt, dass der Verlust an Kohlensäure, der dadurch entsteht, dass ohne Erwärmung ein Theil des Manganhyperoxydes sich der Einwirkung der Kleesäure entzieht, kompensirt werde durch die mit der entweichenden Kohlensäure fortgerissene Feuchtigkeit, das Gewicht der Kohlensäure in Anschlag zu bringen, welche mit der Flüssigkeit verbunden bleibt. Vier, zugleich und unter gleichen Umständen angestellte Versuche gaben so abweichende Resultate, dass sich danach der Gehalt des Manganhyperoxydgehalts in dem in Untersuchung befindlichen Braunstein zwischen 30 und 33 *pro Cent* variirend stellte. Es ist indessen die hier stattfindende Differenz immer nicht so bedeutend, als zwischen dem vom kohlensauren Kalke nicht befreiten und dem davon freien Braunstein. Dieser Unterschied beträgt (S. Versuch 1.) in Vergleich mit dem hier erhaltenen höchsten Resultat 5 und mit dem niedrigsten sogar 8 *pro Cent.* Nehmen wir das Mittel der 4 Versuche mit von kohlensaurer Kalkerde freiem Braunsteine, nämlich 31,5

pro Cent als den Gehalt an Manganhyperoxyd an, so haben wir, wie die folgenden Versuche zeigen werden, zwar ein ziemlich richtiges Resultat, es ist jedoch gewiss nicht zu läugnen, dass dasselbe mehr einem günstigen Zufalle, als einer sicheren Grundlage seine Richtigkeit verdankt. Dürfte man die Ueberzeugung haben, dass bei der hier befolgten Behandlung des Braunsteins 100 Theile desselben, mit Kleesäureauflösung und Schwefelsäure nach der Entfernung des kohlensauren Kalkes behandelt, einen Gewichtsverlust des Ganzen von 31,5 Theilen nur durch entwichene Kohlensäure erlitten hätten, und dass alle Kohlensäure, die nothwendig gebildet werden muss, auch wirklich entwichen wäre, dann würde das Gewicht von 2 At. Kohlensäure 552,874 verglichen mit dem Gewichte von 1 At. Manganhyperoxyd: 545,900 den erlittenen Verlust von 31,5 Th. auf einen Manganhyperoxydgehalt von 30,128 *pro Cent* mit Gewissheit bestimmen lassen, da nach den angeführten Umständen dem aber nicht immer und nicht bestimmt also ist, so ist eine genauere Rechnung überflüssig und ersichtlich, dass die Thomson'sche Methode immer nur zu einem annähernden Ergebnisse führen kann.

3) In Erwägung der angeführten Umstände, welche auch nach Versuch 2. die Bestimmung der Kohlensäure aus dem entstandenen Gewichtsverluste unsicher machen, schien es möglich, ein genaues Resultat zu erlangen durch Verbinden der entweichenden Kohlensäure mit Baryt und Berechnung derselben aus dem entstandenen kohlensauren Baryte, wie dies auch Berzelius angiebt. 50 Gran des Braunsteins wurden zu dem Ende fein zerrieben, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von den kohlensauren Salzen befreit, dann auf die bereits angegebene Art mit Oxalsäure, Wasser und Schwefelsäure in einem Kolben vermischt und

das entweichende kohlensaure Gas, dessen völlige Austreibung durch Wärme befördert wurde, in Barytwasser geleitet. Der gebildete Niederschlag, so schleunig, als möglich von der Flüssigkeit getrennt, hatte getrocknet ein Gewicht von 75 Gran. 50 Gran des Braunsteins, auf dieselbe Weise behandelt, die Kohlensäure aber in eine mit ätzendem Ammoniak vermischte und filtrirte Chlorbaryumlösung geleitet, lieferten nur 72,5 Gran kohlensauren Baryt.

2 Atome (2466,634) kohlensauren Baryts enthalten 2 At. (552,874) Kohlensäure, welche, wenn sie aus Oxalsäure und Manganhyperoxyd gebildet sind, dem letzteren 1 At. (100) Sauerstoff entzogen und es in Manganoxydul verwandelt haben; von reinem Manganhyperoxyde aber ist 1 At. (545,900) erforderlich, um 1 At. (100) Sauerstoff abzugeben, 100 Sauerstoff oder 552,874 Kohlensäure oder 2466,634 kohlensaurer Baryt würden also die Anwesenheit von 545,900 reinem Manganhyperoxyd anzeigen. Nach dieser Berechnung ergeben nun die hier erhaltenen 75 Gran kohlensauren Baryts 16,59 Gran Manganhyperoxyd in 50 Granen des geprüften Braunsteins, oder 33,18 *pro Cent* Manganhyperoxydgehalt; die bei der zweiten Methode erhaltenen 72,5 Gran kohlensauren Baryts aber zeigen 16,03 Gran in 50 Gr., also 32,06 Th. Manganhyperoxyd in 100 Th. des Braunsteins an. Der bemerkte nicht unbedeutende Unterschied wird erklärlich aus der Neigung des im Barytwasser enthaltenen Aetzbaryts, Kohlensäure aus der Luft, die namentlich beim Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage nicht auszuschliessen ist, anzuziehen und in so fern dürfte das durch Ammoniak und Chlorbaryumlösung erhaltene Resultat als das richtige zu betrachten seyn.

4) Reines Manganhyperoxyd entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas und wird in Manganoxyduloxyd verwandelt. Enthält der Braunstein keine Stoffe, die beim Glühen eben-

falls an Gewicht verlieren, so wird aus dem Gewichtsverluste, den er nach dem Glühen erlitten hat, sich der Gehalt desselben an Manganhyperoxyd leicht berechnen lassen. Bei vorläufigen Versuchen, mit dem zu prüfenden Braunstein in dieser Beziehung angestellt, hatte ich schon die Erfahrung gemacht, dass nur die *letzten* Antheile des sich beim Glühen entbindenden Gases Sauerstoffgas waren, die Meinung indessen, dass die *ersten* Antheile des entwickelten Gases nur Kohlensäure gewesen wären, worauf die unter 2. gemachten Erfahrungen auch so deutlich hinwiesen, bestätigte ein Versuch mit dem durch verdünnte Salpetersäure von den kohlensauren Salzen befreiten Braunsteine keinesweges; vielmehr zeigte die erste Hälfte des entbundenen Gases nicht nur keine Eigenschaften des Sauerstoffgases, sondern ein in das, dieses Gas enthaltende Gefäss eingebrachtes Licht erlosch sogleich. Hieraus ergab sich denn die Unmöglichkeit der Erzielung eines genauen Resultates, da überdies der Zeitpunkt, zu welchem die Entwickelung des reinen Sauerstoffgases beginnt, schwer mit Sicherheit zu bestimmen seyn dürfte. Auch bei einer anderen, als der in Untersuchung gezogenen Art des Braunsteins ist dies Verfahren zur Ermittelung des Manganhyperoxydgehaltes wohl nicht anwendbar, denn selbst Berzelius sagt in Bezug auf die Entwickelung des Sauerstoffgases aus Braunstein, dass man dabei häufig oder fast immer eine Menge Stickstoffgas vor der Entbindung des Sauerstoffgases erhalte, und dass dies wahrscheinlich in dem Vorhandenseyn eines überbasischen salpetersauren Salzes in verschiedenen Braunsteinarten seinen Grund habe. Ist dies der Fall, so zeigt der hier angestellte Versuch, dass diese überbasische salpetersaure Verbindung nicht nur nicht durch Salpetersäure entfernt, sondern vielleicht noch vermehrt und also jedenfalls auf die angeführte Art nur ein unsicheres Ergebniss zu erhalten ist.

5) Gay-Lussac's, bei Gelegenheit der Darlegung seines neuen chlorometrischen Verfahrens (*Archiv der Pharmacie. 2. R. VIII.* 113.), gegebene Anweisung zur Prüfung des Braunsteins beruht auf den Eigenschaften des Chlors, in Salzsäure aufgelöste arsenichte Säure in Arseniksäure überzuführen, eine saure Auflösung des Cyaneisenkaliums gelb zu färben und unauflösliches Quecksilberchlorür in auflösliches Quecksilberchlorid zu verwandeln. Bei Ausführung dieses Verfahrens bedarf man Normalauflösungen von arsenichter Säure, Cyaneisenkalium oder mit Salzsäure versetztem salpetersaurem Quecksilberoxydul und von Chlor und Indigo, deren Herstellung um eines Versuches willen mir zu weitläuftig schien. Deshalb versuchte ich nur, durch eine bestimmte Menge des zu prüfenden Braunsteins aus Salzsäure entbundenes Chlor so zu bestimmen, dass ich dieses in ein Gefäss leitete, welches in Wasser suspendirtes Quecksilberchlorür enthielt und glaubte aus der Menge des nicht in Quecksilberchlorid übergegangenen, also auch nicht aufgelösten, sondern zurückgebliebenen Chlorürs die Menge des gebildeten Chlorids, des Chlors und also auch des Manganhyperoxyds im Braunstein berechnen zu können. Das Resultat war aber so abweichend von den früheren, dass die Richtigkeit desselben unmöglich angenommen werden konnte und zwar um so weniger, als deutlich Chlorgeruch, der aus dem das Quecksilberchlorür enthaltenden Gefässe aufstieg, zu bemerken war. Die Leitung des Chlors in Kali- oder Natronlösung und Bestimmung des Chlorgehalts in dieser durch Quecksilberchlorür liess sich wegen mangelnder Normallösungen, die hiebei durchaus nöthig sind, nicht ausführen, aber auch wenn diese vorhanden sind, scheint mir die unter 3. aufgeführte Prüfungsmethode genauer und bei kleineren Quantitäten leichter ausführbar.

6) 50 Gran des fein zerriebenen Braunsteins wurden mit 200 Gran Salzsäure von 1,18 sp. Gew. in einem Kolben über-

gossen, sogleich ein Gasentbindungsrohr angefügt und dieses in eine Auflösung von Chlorbaryum in schweflichter Säure geleitet. Die durch Wärme noch mehr beschleunigte Entwickelung des Chlors hatte sogleich eine Verwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure und somit die Bildung von schwefelsaurem Baryt zur Folge, welche bis zum Aufhören der Chlorentbindung fortschritt. — Bei dieser von Duflos empfohlenen Prüfungsmethode des Braunsteins giebt 1 At. (545,900) Manganhyperoxyd 1 At. (100) Sauerstoff her, das bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Salzsäure dieser 2 At. (12,480) Wasserstoff entzieht und dadurch 2 At. (442,600) Chlor frei macht, welche als Gas entwickelt und der Auflösung des Chlorbaryums in schweflichte Säure-haltigem Wasser zugeführt, dem Wasser 2 At. Wasserstoff entziehen und wieder Salzsäure werden; das dadurch frei gewordene 1 At. Sauerstoff verwandelt 1 At. (401,165) schweflichte Säure in 1 At. (501,165) Schwefelsäure, das mit 1 At. (956,880) Baryumoxyd 1 At. (1458,045) schwefelsauren Baryt bildet. 1458,045 Theile schwefelsauren Baryts zeigen also 100 Th. Sauerstoff oder 442,650 Th. Chlor oder 545,900 Th. Manganhyperoxyd an. Da nun bei dem hier angestelltem Versuche, nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit, Aussüssen, Sammeln und Trocknen des Niederschlags auf dem Filtrum, 46,4 Gran schwefelsauren Baryts erhalten waren, so wurde dadurch ein Gehalt von 17,16 Gran Manganhyperoxyd in 50 Granen des Braunsteins oder von 34,32 Th. Manganhyperoxyd in 100 Th. des Braunsteins angezeigt. Die abfiltrirte Flüssigkeit hatte sich nach vollendeter Filtration wiederum bedeutend getrübt, diesen Beweis eines fortschreitenden Uebergehens der schweflichten Säure in Schwefelsäure an der Luft, benutzte ich als Corrigens für die obige Bestimmung, da anzunehmen war, dass ungefähr, nachdem die Einwirkung des Chlors schon aufgehört hatte, eben so

viel schwefelsaurer Baryt vor vollendeter Filtration durch den Einfluss der Luft gebildet und mit dem durch Chlor erzeugten auf dem Filtrum zurückgeblieben war, als nach vollendeter Filtration in der filtrirten Flüssigkeit durch denselben Einfluss entstanden war. Der jetzt abgeschiedene hatte nach dem Trocknen ein Gewicht von 2,5 Gran, also für 100 Th. Braunstein 5 Th. = 1,8 Th. Manganhyperoxyd, die von 34,32 abgezogen einen Gehalt von 32,52 Manganhyperoxyd in 100 Braunstein ergeben und so zu einer näheren Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten führen. Es ist übrigens aus dem Angeführten ersichtlich, dass auch diese Methode nicht zu einem ganz genauen Ergebnisse leitet.

7) Auf die Eigenschaft des Chlors, aus Hydrothionsäure den Schwefel abzuscheiden und mit dem Wasserstoff Salzsäure zu bilden, glaubte ich ebenfalls eine Berechnung des Manganhyperoxyds im Braunstein gründen zu können. Aus 200 Gran Salzsäure wurde zu diesem Zwecke, wie bei Versuch 6. mittelst 50 Gran des zu prüfenden Braunsteins das Chlor entbunden und dies in ein Gefäss geleitet, in welchem sich destillirtes Wasser befand und in welches fortwährend aus Schwefeleisen durch Schwefelsäure entwickeltes Schwefelwasserstoffgas strömte. Während der ganzen Operation war der Geruch des Schwefelwasserstoffgases vorherrschend, allein die Zersetzung desselben ging weniger in dem damit geschwängerten Wasser, als auf der Oberfläche desselben vor sich und sogar der Rand des Gefässes, den das schwefelwasserstoffhaltige Wasser nicht berührte, bedeckte sich mit abgeschiedenem Schwefel. Dieser Umstand lieferte eines Theils den Beweis, dass die gasförmige Hydrothionsäure leichter durch Chlor zersetzt wird, als die in Wasser aufgelöste, erregte anderen Theils aber auch die, wie wir unten sehen werden, nicht unbegründete Besorgniss, dass auch ausserhalb des durch das Wassergefäss gegebenen Raumes noch Schwefel

abgeschieden seyn könnte. — Nach dem bei Versuch 6. Angeführten giebt 1 At. Manganhyperoxyd mit einer hinreichenden Menge Salzsäure 2 At. Chlor. Diese bedürfen, um wieder Salzsäure zu werden, 2 At. Wasserstoff, welche sie einem Atome (213,645) Hydrothionsäure, die aus 1 At. (201,165) Schwefel und 2 At. Wasserstoff besteht, entziehen und also 1 At. Schwefel abscheiden; 201,165 Schwefel werden deshalb bei dem hier befolgten Verfahren 545,900 Manganhyperoxyd anzeigen. Da nun der am Rande des Gefässes und aus dem hydrothionsauren Wasser abgeschiedene, auf einem Filtrum gesammelte und getrocknete Schwefel ein Gewicht von 5,5 Gran hatte, so bestimmte sich der Manganhyperoxydgehalt in 50 Gran des geprüften Braunsteins auf 14,9 Gran, also auf 29,8 *pro Cent.* Dies von den früheren Resultaten so bedeutend abweichende Ergebniss war unzweifelhaft nur dem oben erwähnten Umstande, dass das Chlor nicht allein innerhalb, sondern auch ausserhalb des gegebenen Raumes aus der Hydrothionsäure Schwefel abgeschieden hatte, welcher nicht gesammelt, dessen Gewicht also auch nicht bestimmt und zur Berechnung auf Manganhyperoxyd benutzt werden konnte, zuzuschreiben. Aber selbst bei Benutzung eines geschlossenen mit einer hinreichenden Menge Hydrothionsäure gefüllten Raumes, in welchem nur eine Oeffnung für das einströmende Chlor vorhanden ist, möchte eine genaue Berechnung des Manganhyperoxydes oder Chlors aus dem abgeschiedenen Schwefel kaum möglich seyn, da die Luft, welche beim Sammeln des Schwefels doch nicht auszuschliessen ist, schon eine Abscheidung von Schwefel aus der Hydrothionsäure, die immer im Ueberschuss vorhanden seyn muss, befördert, wie diese Erfahrung auch bei dem angestellten Versuche gemacht wurde, da die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit sich alsbald von abgeschiedenem Schwefel trübte.

8) Noch schien es möglich, durch Abscheidung des Mangans im Braunstein als Oxyd die Menge des darin vorhanden gewesenen Manganhyperoxyds ermitteln zu können. Zugleich wurde hiebei Gelegenheit gegeben, die übrigen Bestandtheile des in Untersuchung befindlichen Braunsteins zu erkennen. 100 Gran davon wurden deshalb mit 500 Gran Salzsäure gekocht, bis alle Entwickelung von Chlor aufhörte und ein sich nicht weiter verändernder oder auflösender Rückstand blieb. Derselbe hatte ein schmutzig weisses Ansehen, und sein Gewicht betrug nach dem Aussüssen und Trocknen 25 Gran; er wurde auf folgende Art geprüft: Ein Theil davon wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit destillirtem Wasser gekocht, die Auflösung von dem Unaufgelösten abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt; ein entstehender gallertartiger Niederschlag zeigte *Kieselerde* an. Ein anderer Theil des Rückstandes mit koncentrirter Schwefelsäure in einer auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre erwärmt, machte das Glas nicht blind, wodurch die Abwesenheit des sonst gewöhnlich in den Manganerzen vorkommenden Flussspaths dargethan wurde. Ein drittel Theil des Rückstandes wurde mit Wasser gekocht; die abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich, als ein Theil davon mit salpetersaurem Baryt und ein anderer Theil mit oxalsaurem Ammoniak versetzt wurde, in beiden Fällen, und liess so das Vorhandenseyn von *schwefelsaurem Kalk* erkennen. Ein vierter Theil des Rückstandes endlich wurde auf Kohle durch das Löthrohr reducirt und mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen, worauf in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Gipslösung ein Niederschlag bewirkt und die Anwesenheit von *schwefelsaurem Baryt* dargethan wurde. — Nachdem so die Bestandtheile des Rückstandes erkannt waren, wurde in die mit dem Aussüsswasser vermischte salzsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas

geleitet; es entstand anfänglich kein Niederschlag, beim Erwärmen aber zeigte sich ein geringer gelber Absatz, der auf einem Filtrum gesammelt und auf diesem mit Aetzammoniak übergossen eine Auflösung gab, die, auf einem Uhrglase verdampft, mit kohlensaurem Kalk und Kleesalz *) vermischt, und in einer dünnen Glasröhre erhitzt, den bekannten Anflug von metallischem *Arsenik* gab. Die, von dem durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Absatze abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf genau in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine mit Schwefelammonium in Ueberschuss versetzt. Es entstand ein grauweisser Niederschlag; dieser wurde in Salzsäure aufgelöst, nachdem er gut ausgesüsst war, und die salzsaure Auflösung auf folgende Art geprüft: *a)* ein Theil davon wurde mit kaustischer Natronlauge übersättigt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, wiederum mit Salzsäure neutralisirt und dann mit Aetzammoniak vermischt, worauf ein weisser gelatinöser Niederschlag sich bildete, der *Thonerde* seyn musste; *b)* ein anderer Theil wurde mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit von dem ebenfalls entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch kein Niederschlag erzeugt und also die Abwesenheit von Magnesia erwiesen wurde.

So waren denn, da das Eisen nach Versuch 2. schon erkannt war, und hier nicht weiter nachgewiesen werden durfte, alle fremdartigen Stoffe ermittelt, und es konnte nun mit Rücksicht auf diese die Abscheidung des Mangans vor-

*) Diese von Duflos (pharmac. Centralblatt 1837. p. 85) empfohlene Methode zur Reduktion des Schwefelarseniks, zeigte sich mir sehr praktisch, und das saure kleesaure Kali ersetzte das zu diesem Zwecke von Goebel vorgeschlagene ameisensaure Natron, auch nach mehreren, von mir angestellten Versuchen, ganz vollkommen.

genommen werden. Dazu wurde die nach Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff zurückgesetzte zweite Hälfte der salzsauren Flüssigkeit verwendet, in welcher das Mangan von 50 Gran des zu prüfenden Braunsteins enthalten seyn musste. Dieselbe wurde zuvörderst mit Salpetersäure zur vollkommenen Oxydation des vorhandenen Eisens erhitzt, und dann mit kohlensaurem Kalk in kleinen Stückchen so lange in Berührung gelassen, bis alles Eisen abgeschieden war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf durch Aetzammoniak präcipitirt und längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, um die Fällung sämmtlichen Mangans und den Uebergang des Manganoxyduls in Manganoxyd zu bewirken, der gesammelte Niederschlag dann mit ätzender Natronlauge zur Entfernung der mitgefällten Thonerde gekocht und ausgewaschen *). Getrocknet betrug sein Gewicht 29,5 Gran, also in 100 Th. Braunstein 59. Berechnet man diese 59 Manganoxyd auf Manganhy-

*) Dadurch, dass ich die mit Ammoniak übersättigte salzsaure Manganauflösung der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzte, bewirkte ich eine schnellere Niederschlagung des Mangans und einen rascheren Uebergang des Oxyduls in Oxyd. Ein Theil des gebildeten Oxyds sass aber an den Wänden des Präcipitirgefässes so fest, dass es durch mechanische Mittel nicht zu trennen war, ich musste deshalb den mit Aetznatronlauge ausgewaschenen Ansatz im Glase selbst austrocknen, und die durch Wägung des Glases vor und nach Entfernung des Ansatzes gefundene Menge desselben dem auf dem Filtrum gesammelten Gewichte des Manganoxyds zurechnen. Durch Niederschlagung des Mangans mittelst Aetznatron hätte ich die Thonerde mit Ersparung des Aetzammoniaks zwar auch entfernen können, allein ich fürchtete, dass das Natron Kohlensäure anziehen und eine Fällung von kohlensaurem Kalk bewirken würde.

peroxyd, so ergeben sich nach Hinzufügung des Sauerstoffs, der nöthig ist, um das Oxyd iu Hyperoxyd zu verwandeln, 64,93, ein Resultat, dessen Mangel an Uebereinstimmung mit dem früheren darauf hinweist, dass in dem Braunstein das Mangan sich auf verschiedenen Oxydationsstufen befinden kann, und dass aus der Menge von Mangan, die im Braunstein gefunden wird, sich nicht auf die Menge des darin enthaltenen Manganhyperoxyds schliessen lässt, wenn man nicht auch die Sauerstoffmenge ermittelt hat.

Wenn nun aus den hier angestellten Versuchen hervorgeht, dass der geprüfte Braunstein ein sehr unreiner, und ein aus den verschiedenartigsten Stoffen bestehendes Gemenge ist, so ist auch einleuchtend, dass aller im Handel vorkommender gepülverter Braunstein jener mannigfachen Verunreinigungen verdächtig, eigentlich nicht in pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden sollte *).

Von den zur Ermittelung des Manganhyperoxydgehaltes im Braunstnin angewendeten Methoden scheint die bei Versuch 3. aufgeführte, nach welcher die entbundene Kohlensäure in, mit Aetzammoniak versetzte Chlorbaryumlösung geleitet wird, das genaueste Resultat zu geben, das indessen keinesweges in allen Fällen den Gehalt an reinem Hyperoxyd anzeigt, sondern, wie z. B. bei dem hier geprüften Braunsteine, nach der im Versuch 8. angeführten Ermittelung des Mangangehaltes, nur die Sauerstoffmenge, welche

---

*) Von dem höchst reellen Handlungshause Lampe, Kaufmann et Comp. in Berlin, habe ich jetzt einen Braunstein in ganzen Stücken von vorzüglicher Güte erhalten. Derselbe enthält, auf die bei Versuch 3. angeführte Art geprüft, 90 pro Cent Manganhyperoxyd.

dem Braunstein entzogen wird, wenn die in ihm enthaltenen höheren Oxydationsstufen des Mangans im Manganoxydul zurückgeführt werden. Der von mir geprüfte Braunstein hat unzweifelhaft nur Manganoxyd enthalten, denn, wenn man das unter 3. erhaltene Resultat von 32,06 Manganhyperoxyd *so* fasst, dass man sagt, 100 Theile des Braunsteins geben so viel Sauerstoff ab, als 32,06 Th. Manganhyperoxyd, wenn sie in Manganoxydul übergehen sollen, so findet man, da 1 At. Manganhyperoxyd (545,900) 1 At. Sauerstoff (100) entlässt, um in 1 At. Manganoxydul (445,900) verwandelt zu werden, dass 32,06 Manganhyperoxyd 5,87 Sauerstoff abgeben müssen. Dies stimmt aber fast ganz genau mit der Menge Sauerstoff, die von den unter 8. gefundenen 59 p. C. Manganoxyd abgegeben werden. 1 Doppelatom Manganoxyd (991,800) giebt nämlich 1 At. Sauerstoff (100) ab, wenn es in 1 Doppelatom Manganoxydul (891,100) übergeht, folglich geben 59 Manganoxyd, in Manganoxydul zurückgeführt, 5,93 Sauerstoff ab. Auch zeugt diese ziemlich genaue Uebereinstimmung für die Genauigkeit der bei Versuch 3. als zweckmässig gerühmten Prüfungsart auf den entlassenen Sauerstoff.

In der Ueberzeugung nun, dass das Mangan wirklich als Oxyd in dem geprüften Braunsteine enthalten gewesen ist, und mit Rücksicht auf die bei den verschiedenen Versuchen, namentlich 2., 4. und 8. geschehenen Ermittelungen, glaube ich die Bestandtheile desselben in 100 Theilen so bestimmen zu können:

Manganoxyd	59
schwefelsaurer Kalk schwefelsaurer Baryt Kieselerde	25
Eisenoxyd Arsenik Thonerde kohlensaure, salzsaure, und vielleicht auch salpetersaure Salze	16
	100.

Da es übrigens bei Benutzung des Braunsteins zu technischen Zwecken nur darauf ankommt, zu bestimmen, wie viel Sauerstoff er abgiebt, und wie viel Chlor er daher aus Salzsäure abscheidet, so wird man der unter 5. angeführten Methode, in so fern solche aus dem entstanden kohlensauren Baryte die Quantität des zur Wirkung kommenden Sauerstoffs bestimmen lässt, ihren Werth und ihre vorzüglich grosse Genauigkeit gewiss nicht absprechen können. Aber auch die Thomsonsche Methode gewährt, wenn vorher aus dem Braunsteine nur durch verdünnte Salzsäure die kohlensauren Salze entfernt sind, ein in angeführter Beziehung der Wahrheit so nahe kommendes Resultat, dass sie bei ihrer ausserordentlich leichten Ausführbarkeit und in Betracht, dass überhaupt eine haarscharfe Ermittelung des zur Wirkung kommenden Sauerstoffs aus dem Braunstein sehr schwierig ist, mit Recht empfohlen zu werden verdient.

Verfälschung von Manna.

Soubeiran macht im *Journal de Pharmacie XXIII.* 488 darauf aufmerksam, dass die Manna mitunter mit Stärkezucker verfälscht vorkomme. Dass diese Verfälschung allgemeiner sich verbreitet, beweiset eine Mittheilung vom Apotheker Benoist, in Saumur, in demselben Journale, XXIV. 471. Er fand, dass eine *Manna in Sortis*, von einer Droguериehandlung in Paris bezogen, mit Stärkezucker gemengt war.

Diese verfälschte Manna besteht aus kleinen unregelmässigen isolirten oder mit der Manna agglutinirten Stücken, diese haben nie das Ansehn von Thränen, weder den Geschmack noch die Krystallisation der Manna; sie sind härter als diese, auf dem Bruch körnig und glänzend. Aus 12 Pfunden der Mannamasse liess sich leicht 1 Pfund Stärkezucker aussondern, und gewiss war noch eben so viel mit der Manna so agglutinirt, dass man ohne grossen Zeitaufwand diesen Theil nicht entfernen konnte *).

*) Noch immer sendet die Habsucht solche verfälschte Arzneimittel in den Handel. Ein neuer Beleg wird hierdurch geliefert, wie schlecht es ist für das arzneibedürftige Publikum, dass Kaufleute und Krämer sich des Handels mit Arzneimitteln bemächtigen. Der Apotheker kann solche betrügerische Waare untersuchen und erkennen, und muss sie verwerfen, jene Leute aber verstehen nichts davon, und das Publikum, das sie anlocken, wird um Geld und Gesundheit geprellt.

Br.

ARCHIV
DER PHARMACIE,
eine Zeitschrift
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Funfzehnten Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie.

Versuche über die Natur und die chemischen Eigenschaften der Zuckerarten;

von

Dr. *Eugen Peligot*,

Repetent an der polytechnischen Schule in Paris.

Unter dem gewöhnlichen Namen *Zucker* hat man früher alle die in der Pflanzenwelt verbreiteten süssen Stoffe begriffen, indess fand man bei den Fortschritten der Wissenschaft bald sich genöthigt, mehre Trennungen vorzunehmen; man unterschied den Zucker in gährungsfähigen und nicht gährungsfähigen, und sah als wahren Zucker nur den an, der unter Einfluss von Wasser und Ferment in Alkohol und Kohlensäure sich verwandelt. Man nahm im allgemeinen zwei grosse Varietäten von Zucker an; die eine Varietät kann in ansehnlichen schönen regelmässigen Krystallen erhalten werden. Hierher gehört der Zucker des Zuckerrohrs, der Runkeln, des Ahorns, des Mais, der Melonen,

Kürbisse, Kastanien und mehrer Wurzeln. Die andere Varietät ist in den Trauben, Kartoffeln, Johannistrauben und vielen andern stets sauer reagirenden Früchten enthalten. Dieser Zucker wird zwar in festem Zustande, aber fast nie in bestimmten Krystallen erhalten, auch ist er weniger süss als der vorige. Aber diese Art Zucker, der Traubenzucker, ist nicht der einzige, der sich vom Rohrzucker unterscheidet; die Holzfaser, das Stärkmehl, das Gummi, und mehre andere Pflanzenstoffe sind fähig, unter gewissen Umständen in Zucker sich zu verwandeln, der kaum krystallisirt, und in vielen Eigenschaften mit dem Traubenzucker übereinkömmt; eben so ist es mit dem Zucker, der durch Einwirkung von Säuren auf gewöhnlichem Zucker entsteht, mit dem Honig- und dem Harnruhrzucker. Die Aehnlichkeit dieser Produkte mit dem Traubenzucker ist so gross, dass mehre Chemiker diese verschiedenen zuckrigen Stoffe als identisch betrachten: aber die schönen Versuche von Biot über die vergleichende Wirkung, welche ihre Auflösungen auf das polarisirte Licht ausüben dürften, zeigen, dass eine solche Vereinigung zu voreilig ist.

Ohnerachtet der Wichtigkeit, welche die chemischen Eigenschaften der Zuckerarten darbieten, sind dieselben bis jetzt doch noch sehr unvollkommen bekannt, und doch sind es Produkte, deren Werth in so vieler Hinsicht so bedeutend ist.

Der gewöhnliche Zucker wird bekanntlich von dem Zukkerrohr oder der Runkelrübe gewonnen, die Identität dieses Zuckers ist erwiesen. Seit Lavoisier haben fast alle Chemiker die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zuckers zu erforschen gesucht. Die zahlreichen von den genauesten Chemikern angestellten Analysen zeigen Abweichungen, die in Wahrheit höchst gering sind, aber wichtig, wenn

man, wie wir weiter sehen werden, das Aequivalent des Zuckers durch eine grössere Zahl ausdrückt, als die bisher angenommene. Die eigenthümliche Natur des Zuckers macht überdem die Verbrennung des Kohlenstoffs sehr schwierig, worin auch die Abweichung in der Bestimmung des Kohlenstoffs liegt, die die vorzüglichsten Analysen darbieten. Wie dem auch sey, nach den neuesten Analysen von Brunner, Dumas, Liebig und meinen eigenen Versuchen kann man die Zusammensetzung des Zuckers annehmen zu

Kohlenstoff	12 At.	918,24	42,58
Wasserstoff	22 —	137,28	6,37
Sauerstoff	11 —	1100,00	51,05
		2155,52.	100.

Nach der Bestimmung der Zusammensetzung des Zuckers versuchte ich das Atomengewicht desselben festzustellen. Bekanntlich hat sich Berzelius allein mit dieser Bestimmung beschäftigt und nur das Bleisaccharat analysirt, welches er als ein doppeltbasisches Salz betrachtet, worin der Sauerstoff des Zuckers zu dem der Base wie 10 : 2 (C_{24} H_{20} O_{10}) + (2 Pb O). Ich habe das Saccharat nach Berzelius dargestellt mittelst Zucker und ammoniakhaltigem essigsaurem Bleioxyde; man erhält einen gallertartigen Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in kochendem Wasser aufgelöst wird, die Auflösung lässt man in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen, wo sich das Salz in warzenförmigen Krystallen abscheidet.

Nach Berzelius enthält diese Verbindung 41,74 Zucker und 58,26 Bleioxyd. Meine Analysen gaben mir 59,1 bis 59,6 Bleioxyd, 19,1 Kohlenstoff und 2,4 bis 2,5 Wasserstoff. Diese Analysen stimmen zwar sehr überein, aber sie entfernen sich auch von der Formel C_{12} H_{20} O_{10} + 2 Pb O, welche Berzelius aus seinen Resultaten gefolgert hat, und

die 57,7 $\frac{0}{0}$ Bleioxyd geben. Der Unterschied in den Analysen von Berzelius und den meinigen liegt, wie ich glaube, in der Austrocknung der analysirten Salze. Ich habe das Saccharat bei 170° C. im Oelbade getrocknet; es lässt sich zu 200° erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Die Formel und die Zusammensetzung des Salzes dürften sonach seyn:

Kohlenstoff	12 At. . .	918,24	19,4
Wasserstoff	18 — . .	112,31	2,3
Sauerstoff	9 — . .	900,00	19,3
Bleioxyd	2 — . .	2789,00	59,0
		4719,55.	100.

Der *wasserleere* Zucker ist dann:

Kohlenstoff	12 At. . .	918,24	47,5
Wasserstoff	18 — . .	112,31	5,8
Sauerstoff	9 — . .	900,00	46,7
		1930,55.	100.

Die bisher angenommene Formel des Zuckers ist bekanntlich:

Kohlenstoff	12 At. . .	45,0
Wasserstoff	20 — . .	6,0
Sauerstoff	10 — . .	49,0
		100.

Wenn das Bleisaccharat zur Bestimmung der Zusammensetzung des trocknen Zuckers auch sehr geeignet ist, so giebt es doch allein keine scharfe Indication für die Bestimmung der Aequivalentenzahl; dazu eignen sich aber andere Verbindungen, und besonders die mit Baryt. Man erhält das *Barytsaccharat* durch Vermischen von Barytwasser mit Zuckerlösung. Sind die Auflösungen sehr verdünnt, so lässt man sie kochen und sieht dann bald warzenförmige Krystalle an den Wänden des Glases sich anlagern. Bei concentrirteren Auflösungen, 1 Baryt in 3 Wasser und 2 Zucker in 4 Wasser, gesteht das Ganze zu einem krystallinischen Magma, dessen Consitenz sich noch durch Erhitzen vermehrt.

Das Barytsaccharat ist in Wasser schwerlöslich und lässt sich gut auswaschen, natürlich muss es vor Zutritt von Kohlensäure verwahrt werden. Dieses Salz ist blättrig, glänzend, der krystallisirten Boraxsäure ähnlich, schmeckt kaustisch, reagirt alkalisch, wird selbst durch Kohlensäure zersetzt und der Zucker unverändert dadurch abgeschieden. Der Zucker ist also als eine wahre Säure zu betrachten, da er so leicht sich mit den Basen vereinigt; der Zucker ist aber eine noch schwächere Säure als die Kohlensäure, und hat deshalb keine Wirkung auf das Lackmuspigment; er spielt die acide Rolle des Wassers in dem Barythydrat, und kann also auch die alkalischen Eigenschaften dieser Base nicht unterdrücken. Die Analyse des Barytsaccharates gab 30,8 bis 31,0 $\frac{0}{0}$ Baryt, 28,1 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoff und 4,4-4,5 Wasserstoff. Dieses führt zu folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	12 At.	.	918,24	29,5
Wasserstoff	22 —	.	137,28	4,4
Sauerstoff	11 —	.	1100,00	35,4
Baryt	1 —	.	956,88	30,7
			3112,40.	100.

Das Barytsaccharat verliert durch Wärme kein Wasser; es giebt dieselben Resultate bei Kälte in der Leere getrocknet, wie bei einer Temp. von 200°. Bei Vergleich mit dem Bleisalz findet man, dass im letzten 2 At. Bleioxyd mit der Quantität Zucker verbunden sind, die ein At. Baryt in dem Barytsaccharate enthält, welches letzte überdies den ganzen Wassergehalt einschliesst, welchen der Zucker bei seiner Verbindung mit dem Bleioxyde verliert.

Das *Kalksaccharat* hat eine ganz analoge Zusammensetzung wie die Barytverbindung; es enthält 14 $\frac{0}{0}$ Base, die Formel ist $C_{12}\ H_{22}\ O_{4} + Ca\ O$. Es krystallisirt nicht und wird erhalten durch Behandeln von gelöschtem Kalk mit einer Zuckerlösung, oder durch Präcipitiren aus der wässrig-

ten Auflösung bei Zuckerüberschuss mit Alkohol oder Holzgeist. Es ist farblos, brüchig und harzartig. Merkwürdig ist das Verhalten des Kalksaccharates in der Wärme; das Salz ist in Wasser sehr leichtlöslich, beim Erhitzen der Auflösung wird diese aber opalisirend, und coagulirt endlich zu einer opaken Masse wie geronnenes Eiweiss, das Salz lässt sich jetzt selbst mit kochendem Wasser auswaschen, ohne dass sich ein merklicher Theil auflöst. Uebrigens ist das Salz nicht verändert; lässt man die coagulirte Flüssigkeit wieder erkalten, so verschwindet nach und nach das Coagulum und endlich ist die klare Auflösung wieder hergestellt.

Das Kalksaccharat zeigt also auf eine ausgezeichnete Weise eine Eigenschaft, welche mehre Salze dieser Base darbieten; eine mit der Erhöhung der Temperatur abnehmende Auflöslichkeit, wie es besonders bei dem Produkte der Fall ist, welches durch Einwirkung des neutralen weinsteinsauren Kali auf Kalk entsteht; das Salz mit zwei Basen, welches diese Körper in Berührung mit Wasser bilden, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr löslich in Wasser, beim Erhitzen gerinnt es in Masse, wird beim Erkalten wieder flüssig. Bereits 1773 machte Lassone diese Beobachtung *).

Diese Eigenschaft des Kalksaccharates dürfte nicht ohne einigen Einfluss seyn bei der Fabrikation des Runkelrübenzuckers. Bei der sogenannten Defication wird bekanntlich der Saft mit Kalk versetzt, und fast immer alkalisch gemacht, wobei sich wahrscheinlich der Zucker, wenigstens theilweise, mit Kalk verbindet, und so manche complicirte Erscheinungen bewirkt.

Das Kalk- und Barytsaccharat können zur Darstellung vieler unlöslichen Saccharate dienen, durch Doppeltausch.

---

*) Bekanntlich hat auch Osann in neuern Zeiten hierüber Versuche angestellt. D. Red.

Sie verbinden sich mit den unlöslichen Saccharaten und es entstehen Doppelsalze, die nicht ohne einiges Interesse sind, weil ihre Bildung einige anomale Thatsachen erklärt, die Heinrich Rose vor einigen Jahren bekannt machte.

Wenn nach diesem geschickten Chemiker der Auflösung eines Eisenoxyd- oder eines Kupferoxydsalzes eine Quantität Zuckerlösung zugesetzt wird, so werden diese Oxyde durch Alkalien, welche sie gewöhnlich präcipitiren, nicht gefällt.

Die Zucker- und die Alkali-Saccharate haben isolirt keine auflösende Wirkung auf die Metalloxyde, wenn man aber einer Zuckerlösung Kalksaccharat zusetzt und alsdann Kupferoxydhydrat, so löst sich letztes leicht auf, die Auflösung ist violettblau, alkalisch, und also unempfindlich für Alkalien. Beim Trocknen in der Leere bleibt ein blaues amorphes Salz zurück. Wird die Auflösung sich selbst überlassen, bei Zutritt oder Abschluss der Luft, so zersetzt sie sich nach und nach, ein gelber Körper scheidet sich ab, welcher Kupferprotoxydhydrat ist, das Resultat einer Reaction, die ich noch nicht weiter untersucht habe. Die Bildung dieser löslichen Doppelsalze ist es, welcher man wahrscheinlich die von H. Rose beobachtete Erscheinung zuschreiben muss.

Ich habe endlich noch eine andere Verbindung des Zukkers analysirt, die über das Atomgewicht des Zuckers neues Licht zu verbreiten scheint. Es ist mir nämlich gelungen, mit Rohrzucker eine Verbindung darzustellen, die der von Kochsalz und Harnruhrzucker ganz analog ist. Man lässt eine Auflösung von 1 Th. Chlornatrium und 4 Th. Zucker in trockner Luft stehen; bei Syrupsconsistenz scheiden sich daraus Krystalle ab, die Kandiszucker sind, man giesst die Auflösung davon ab, und diese giebt endlich die Verbindung, die aber so löslich ist, dass sie an der Luft zerfliesst, daher die Darstellung schwierig ist. Die Form der Krystalle

dieser Verbindung von Zucker und Kochsalz liess sich ihrer Kleinheit wegen nicht bestimmen, sie besitzen einen süssen salzigen Geschmack. Durch die Analyse giebt diese Verbindung 37,3 Kohlenstoff, 5,6 Wasserstoff und 14,5—14,8 Chlornatrium. Dieses Resultat führt zu folgender Formel:

Kohlenstoff	24 At.	1836,4	37,2
Wasserstoff	42 —	262,0	5,3
Sauerstoff	21 —	2100,0	42,7
Chlor	2 —	442,6	14,8
Natrium	1 —	290,8	
		4931,8.	100.

In dieser Verbindung verhält sich also der Zucker wie eine Säure gegen das Kochsalz, ähnlich wie die Verbindungen, welche uns bisher beschäftigt haben. Diese sind also:

$C_{24} H_{44} O_{22}$, gemeiner Zucker,

$C_{24} H_{42} O_{21} + Ch_2 Na$, Chlornatrium Saccharat,

$C_{24} H_{44} O_{22} + Ba O$, Barytsaccharat,

$C_{24} H_{36} O_{18} + 4 Pb O$, Bleioxydsaccharat.

Wenn man vorerst von dem Gesichtspuncte ausgeht, für die Aequivalentenzahl des Zuckers die grösseste Menge organischer Materie zu nehmen, die mit einem Atom metallischer Base sich verbindet, und die Rolle erwägt, die das Wasser als Basis in vielen Salzverbindungen spielt, so ergiebt sich, dass drei dieser Verbindungen eine gleiche Zahl basischer Elemente einschliessen

$C_{24} H_{36} O_{18} + (4 H_2 O)$

$C_{24} H_{36} O_{18} + (3 H_2 O + Ch_2 Na)$

$C_{24} H_{36} O_{18} + (4 Pb O)$.

Was das Barytsaccharat ($C_{24} H_{36} O_{18} + 2 Ba O + 4 H_2 O$) betrifft, so geht es aus dieser Reihe heraus, weil der Baryt darin kein Wasser ersetzt, wenn man indess die energische Affinität des Baryts für Wasser erwägt, so scheint es, dass bei einer so schwachen Säure, wie der Zucker ist, der Baryt im Hydratzustande bleibt und eine Zusammen-

setzung, worin 2 Atome Barythydrat 2 ($BaO + H_2O$) zwei Aequivalente Wasser der organischen Materie ersetzen. Nach dieser Hypothese kann auch das Barytsaccharat in die vorstehende Reihe eintreten.

Das bedeutende Atomgewicht der meisten wohlstudirten organischen Produkte macht auch die hier festgesetzte Bestimmung des Atomgewichtes des Zuckers wahrscheinlich. Es ist so bei den Fetten, bei den Aetherölen, den Harzen, den Alkaloiden und gegentheils sieht man das Atomgewicht abnehmen, im Maasse als diese Substanzen in andere Produkte sich umändern und die dann ausgezeichnetere chemische Affinitäten entwickeln, als die primitiven Körper, aus denen sie hervorgingen.

Ueber die andern Zuckerarten.

Die gährungsfähigen Zuckerarten, ausser dem gemeinen Zucker, hat man bekanntlich unter dem Namen Stärkezukker, Traubenzucker (Krümelzucker) zusammengeworfen. Diese Zuckerarten haben zwar sehr viel Gemeinsames, aber die Versuche Biot's über die Einwirkung eines polarisirten Lichtstrahls auf organische Substanzen bei seinem Durchgange durch die Auflösung derselben haben gezeigt, dass die Abweichung der Polarisationsebene, welche die in Rede stehenden verschiedenen Zuckerarten bewirken, die Annahme widerstreitet, dass die Molekular-Constitution für alle dieselbe ist. So fand Biot, dass der Stärkezucker, durch Diastas oder durch Schwefelsäure dargestellt, dieselbe Abweichung nach rechts darbietet, aber weniger intensiv, wie der gemeine Zucker. Der Traubenzucker im flüssigen Zustande, der durch Säuren oder durch unvollkommene Gährung modificirte gemeine Zucker, zeigen eine umgekehrte Rotation, sie bewirken eine Abweichung der Polarisationsebene links vom Beobachter. Diabeteszucker verhält sich wie Stärke-

zucker. Wenn der Traubenzucker fest wird, beim Krystallisiren, so ändert sich die Rotationsrichtung, die Auflösung nimmt dann eine Rotation nach rechts an, wie der Stärkezucker, womit er dann wahrscheinlich identisch wird.

Die von Biot entdeckten Thatsachen verdienen die grösseste Aufmerksamkeit, und gewiss muss man die Erscheinungen der Circularrotation berücksichtigen, ehe man sich über die Identität der bis jetzt vereinigten Zuckerarten ausspricht, um so mehr, da dieser optische Charakter ein moleculärer Charakter ist, der mit den chemischen Eigenschaften der Körper in innigster Verbindung steht, doch dürfen wir ihnen, da wir bis jetzt keine chemischen Unterschiede zwischen diesen Zuckerarten auffinden konnten, vielleicht wegen noch zu unvollkommener Untersuchungsmethoden, keinen zu ausschliessenden Werth beilegen. Hiervon überzeugt und da keine chemische Thatsache einen Unterschied zwischen Stärkezucker, Traubenzucker, flüssigen oder festen u. s. w. darstellt, werde ich diesen Theil der Untersuchung später behandeln, aber zugleich von jetzt an auch den Namen Stärkezucker allein dem aus Amylum erhaltenen Zucker beilegen und dieselbe Vorsicht für die Zuckerarten andern Ursprungs beachten. Der Zweck dieses Theils meiner Arbeit ist, die Natur dieser Körper aufzuhellen durch ein gründliches Studium von Eigenschaften, die ihnen gemeinschaftlich sind. Nur wenn diese hinreichend erforscht sind, wird man vielleicht auch in ihren chemischen Eigenschaften die Unterschiede finden, welche sie unter Einfluss des polarisirten Lichtes zeigen.

Stärkezucker und Diabeteszucker. Man findet im Handel jetzt einen festen, weissen, ziemlich reinen Stärkezucker. Er wird zu Ruelle aus gekeimter Gerste, nach einem Verfahren von Chaussenot, zu einem wohlfeilen Preise fabricirt und ich habe desselben mich stets bedient bei allen Versuchen, die keine sehr grosse Genauigkeit erforderten.

Im Jahr 1835 kamen im Hospital *de la charité* zwei merkwürdige Fälle von Diabetes vor. Der Güte des Herrn Dr. Rayer verdankte ich es, diesen Harn zur Darstellung von Harnzucker zu erhalten. Der Harn des einen der Diabetes-Kranken enthielt fast 10 % Zucker und die Secretion war so häufig, dass ich aus dem Harn von einer Tageszeit 2 Kilogram. Zucker erhielt. Durch Abrauchen des Harns bekam man sogleich krystallinischen Zucker; er wurde durch Auslaugen mit kaltem Alkohol in einem Trichter von aller fremden Materie gereinigt, darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, und nach einigen Tagen in völlig weissen warzenförmigen Krystallen aus dieser Auflösung ausgeschieden. Ein geringer Zusatz von Aether erleichtert die Fällung im reinen Zustande. So dargestellt, hinterlässt der Zucker beim Verbrennen keinen Rückstand, mit Kochsalz giebt er die bekannten Verbindungen in ausgezeichneten Krystallen, wie ich sie nie so rein mit Stärkezucker und mit Traubenzucker erhalten habe.

Seit langer Zeit betrachtet man diesen Zucker als identisch mit Stärkezucker, ohnerachtet Prout's Analyse über den Diabeteszucker kein scharfes Resultat zulässt, da er 36 bis 40 % Kohlenstoff fand. Ich habe die Analyse mit reinem Diabeteszucker wiederholt, den ich aus Wasser hatte krystallisiren lassen, um ihn von allem Alkohol zu befreien, den er von seiner Reinigung hätte zurückhalten können, er wurde von allem hygrometrischen Wasser befreiet und mehre Tage in der trocknen Leere bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Es wurden erhalten:

Kohlenstoff . .	36,4	36,8	36,7
Wasserstoff . .	7,4	—	7,3
Sauerstoff . .	56,2	—	56,0
	100.		100.

Dieses stimmt genau mit der folgenden Formel nach den

Analysen des Traubenzuckers von v. Saussure, des Stärkezuckers nach v. Saussure, Prout und Guerin und den Harnzucker nach Prout, nämlich:

Kohlenstoff	12 At.	.	917,24	36,8
Wasserstoff	28 —	.	174,70	7,0
Sauerstoff	14 —	.	1400,00	56,2
			2491,94.	100.

Der bei 140° C. in der Leere getrocknete Diabeteszucker verliert 9,1 % Wasser, der Traubenzucker 9,0 %, der Stärkezucker nach Guerin 9,44 %. Wenn man von obiger Formel 2 At. Wasser abzieht, so bleiben $C_{12} H_{24} O_{12}$, und hieraus berechnen sich 9,0 % Verlust. Auch hieraus resultirt die Identität dieser Zuckerarten.

Der Diabetes-, Stärke- und Traubenzucker besitzen bekanntlich die Eigenschaft, mit Kochsalz sich zu verbinden, der Körper, welchen diese Zuckerarten geben, hat dieselbe Elementarzusammensetzung. Ich fand darin 12,8 - 13,2 % Kochsalz und durch Verbrennen mit Kupferoxyd 33,3 - 33,4 % Kohlenstoff und 5,9 - 6,0 % Wasserstoff. Ueberdem fand ich, dass die Verbindung 8 % Chlor enthält, was also gänzlich mit dem Natrium verbunden ist. Die Formel für diese Zusammensetzung ist sonach folgende:

Kohlenstoff	24 At.	.	1836,4	33,4
Wasserstoff	52 —	.	324,4	5,9
Sauerstoff	26 —	.	2600,0	47,4
Chlor	2 —	.	442,6	13,3 = 8,0 Chlor
Natrium	1 —	.	290,8	
			5494,4.	100.

Wird das *Chlornatrium-Saccharat* in der Leere bei 160° erhitzt, so verliert es 6 % Wasser, zieht man von vorstehender Formel drei Atome Wasser ab, so berechnet sich der Verlust zu 6,1 %.

Diese Resultate meiner Versuche wurden vor der Bekanntwerdung einer Arbeit von Brunner von 1835 über

den Stärkezucker angestellt, er fand als Mittel mehrer Versuche in dem Saccharate 13,552 ℥ Chlornatrium. Diese Uebereinstimmung findet aber nicht für die verbrennlichen Elemente dieser Verbindung statt. Brunner berechnet nach verschiedenen Analysen 39,92 - 41,039 Kohlenstoff und 6,70 - 6,925 Wasserstoff. Nach meiner Berechnung ergeben sich für den Zucker in dieser Verbindung:

Kohlenstoff	38,5
Wasserstoff	6,8
Sauerstoff	54,7
	100.

Dieser Unterschied in den Resultaten musste um so mehr mich beschäftigen, als Brunner aus den seinigen das Atomengewicht des Stärkezuckers folgerte, was von dem aus meinen sämmtlichen Versuchen gefolgerten sehr abweicht.

Brunner, die Formel $C H_2 O$ als Darstellung seiner Analysen betrachtend, frägt sich, ob die Stärke nicht ein Hydrat des Kohlenstoffs sey und nimmt für das Atomgewicht dieses Körpers die Formel $C_{25} H_{50} O_{25}$, welches das Gewicht des mit 1 At. Kochsalz verbundenen Zuckers ausdrückt. Nach der Genauigkeit und Nothwendigkeit dieser Folgerungen müssen wir untersuchen, auf welcher Seite der Irrthum liegt.

Brunner glaubte das jetzige Analysirverfahren zu verbessern, wenn er die mit reinem Quarz vermengte Substanz in einem Strome Sauerstoffgas verbrannte, statt mit Kupferoxyd. Dieses Verfahren giebt mit vielen Stoffen genügende Resultate; wenn aber bei einer hohen Temp. Kochsalz, Wasser und Kieselerde mit einander in Berührung kommen, so entsteht bekanntlich kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure. Wahrscheinlich bildete sich so bei Brunner's Verfahren Chlorwasserstoffsäure, deren Absorbtion durch das Kali die Differenz unserer Resultate verursachte, die

wahrscheinlich nicht erfolgt seyn würde, wenn Brunner Kupferoxyd würde angewendet haben.

Doch wir wollen uns zu andern Betrachtungen wenden, um das Atomgewicht des Diabetes- oder Stärkezuckers festzustellen, so wie wahrscheinlich auch das des Honig- und Traubenzuckers.

Das Bleioxyd verbindet sich mit diesen Zuckerarten nicht so leicht wie mit dem gemeinen Zucker, schon beim Erhitzen bis zum Siedepuncte des Wassers wird die Verbindung, nach Berzelius, braun und zersetzt. Man erhält aber die Verbindung dieser Zuckerarten mit Bleioxyd, wenn man die Zwischenkunft der Wärme vermeidet. Zu einer Auflösung des Zuckers giesst man eine Auflösung von essigsaurem Ammoniak-Bleioxyd, so aber, dass man einen Ueberschuss von Zucker unterhält, der Niederschlag löst sich anfangs wieder auf, wird aber dann bleibend, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temp., aber so, dass keine Kohlensäure zutreten kann, getrocknet. Wenn er bei der Kälte in der trocknen Leere kein Wasser mehr verliert, so lässt er sich zu 150° C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden, nur wird er gelblich, so weiss er auch beim Präcipitiren war. Die Analysen dieses Salzes gaben 66,0 - 66,4 Bleioxyd, 14,1 Kohlenstoff, 2,1 Wasserstoff und dieses stimmt mit folgender Formel überein:

Kohlenstoff	24 At.	.	1836,4	14,6
Wasserstoff	42 —	.	262,0	2,0
Sauerstoff	21 —	.	2100,0	16,9
Bleioxyd	6 —	.	8367,0	66,5
			12565,4.	100,0.

Baryt und Kalk können sich ebenfalls mit dieser Zuckerart verbinden, aber unter so eigenthümlichen Umständen, dass ich auf ihre Darstellung erst später zurückkommen werde. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln dargestellt:

Barytsaccharat: $C_{24}\ H_{42}\ O_{21}\ \ 3\,BaO\ \ 7\,H_2O$.
Kalksaccharat: $C_{24}\ H_{42}\ O_{21}\ \ 3\,CaO\ \ 7\,H_2O$.

Diese Salze enthalten also den ganzen Wassergehalt, welchen der Stärkezucker im krystallisirten Zustande besitzt; die Schwierigkeit ihrer Darstellung aber lässt einige Zweifel über die genaue Quantität Wasser, welche sie enthalten. Da diese Ungewissheit aber für die mineralische Base nicht existirt, so kann man annehmen, dass dasselbe Gewicht des Zuckers bald mit 3, bald mit 6 Atomen Base sich verbinden kann, wie es die vorstehenden Analysen ergeben.

Wenn wir jetzt die verschiedenen Elemente, die uns zur Aufsuchung des Atomengewichts des Stärkezuckers führten, vereinigen, und uns zurückrufen, dass die elementare Zusammensetzung dieses Körpers im krystallisirten Zustande ist $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$, und $C_{12}\ H_{24}\ O_{12}$, wenn er 9 % Wasser durch die alleinige Wirkung der Wärme verloren hat, so erhalten wir folgende Formeln für die Darstellung dieses Zuckers in seinen verschiedenen Zuständen:

$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ 7\,H_2O$ = krystallisirter Stärkezucker.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ 3\,H_2O$ = Zucker bei 130° C. getrocknet.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ Ch_2\,Na,\ 5\,H_2O$ = Verbindung von Stärkezucker mit Kochsalz.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ Ch_2\,Na,\ 2\,H_2O$ = derselbe bei 130° C. getrocknet.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ 6\,PbO$ = Bleisaccharat.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ 3\,BaO,\ 7\,H_2O$ = Barytsaccharat.
$C_{24}\ H_{42}\ O_{21},\ 3\,CaO,\ 7\,H_2O$ = Kalksaccharat.

Die Vergleichung dieser Tafel mit der des gemeinen Zuckers und seiner Verbindungen, zeigt uns, dass beide Zuckerarten im krystallisirten Zustande genommen, der gemeine Zucker ($C_{24}\ H_{44}\ O_{22}$) von dem Stärkezucker ($C_{24}\ H_{56}\ O_{28}$) durch einen geringeren Wassergehalt sich unterscheidet. Letz-

ter verliert durch Wärme eine gewisse Menge Wasser und wird dann $C_{24}\ H_{48}\ O_{24}$.

Beide Zuckerarten verbinden sich mit dem Bleioxyde und verlieren dabei alles Wasser, welches sie ohne Veränderung ihrer Constitution verlieren können; der gemeine Zucker nimmt dabei 4, der Stärkezucker 6 At. Bleioxyd auf. Würde man statt des Zuckers die mineralische Base als Einheit nehmen, so würde folglich für den Stärkezucker ein geringeres Atomgewicht resultiren, als für den gemeinen Zucker, was mit den Umständen übereinkömmt, unter welchen diese Körper sich begegnen und entstehen.

Es ergiebt sich auch dasselbe Verhältniss wie 4 : 6 oder 2 : 3 in den Barytverbindungen beider Zuckerarten; die Barytverbindung mit gewöhnlichem Zucker ist $C_{24}\ H_{44}\ O_{22}$, $2\,Ba\ O$, die mit Stärkezucker $C_{24}\ H_{56}\ O_{28}\ 3\,Ba\ O$. Endlich, mit Annahme der basischen Rolle des Wassers, finden wir dasselbe Verhältniss zwischen beiden Zuckerarten in ihren Verbindungen mit Chlornatrium, obwohl jede Verbindung nur 1 Atom der mineralischen Base enthält.

$C_{24}\ H_{36}\ O_{18}$, $Ch_2\ Na$, $3\,H_2\ O$ = Verbindung des gemeinen Zuckers mit Kochsalz.

$C_{24}\ H_{42}\ O_{21}$, $Ch_2\ Na$, $5\,H_2\ O$ = Verbindung des Stärkezuckers mit Kochsalz.

Bei diesem Verhältniss wird es noch wichtiger, die unterscheidenden Charakter beider Zuckerarten festzustellen.

Der gemeine Zucker verbindet sich leicht mit den Alkalien, der Stärkezucker und alle andern bekannten gährungsfähigen Zuckerarten, mit Ausnahme des gemeinen Zuckers, verhalten sich gegen diese Basen ganz anders.

Der Stärkezucker und die ihm analogen Arten werden durch den Einfluss der Alkalien, besonders bei erhöhter

Temperatur dunkelbraun, Bleioxyd wirkt den Alkalien ähnlich.

So wie der gemeine Zucker, löst der Stärkezucker in Wasser eine grosse Menge Kalk, Baryt und Strontian auf. Wie rein auch die Auflösung des Zuckers sey, sie nimmt nach und nach auch bei gewöhnlicher Temp. und unter Ausschluss der Luft eine gelbe Farbe an. Ummittelbar nach ihrer Darstellung giebt sie eine brüchige durchscheinende Masse, die 18 — 20 % Kalk enthält, wenn man diese Base anwandte. Auch lässt sich die Auflösung mit Alkohol präcipitiren. Der grösste Theil des Zuckers bleibt unzersetzt.

Wenn man aber die alkalische Auflösung, statt gleich nach ihrer Darstellung sie in der Leere zu verdunsten, sich selbst überlässt, so werden ihre kaustischen Eigenschaften nach und nach schwächer, und nach einem Monat z. B. lässt sich das Alkali, welches anfangs sich verhielt als im freien Zustande, und folglich durch Kohlensäure abgeschieden werden konnte, nicht mehr dadurch sich niederschlagen, und wenn man Oxalsäure *nicht im Ueberschuss* anwendet, um den Kalk zu entfernen, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die durch Hefen kein Zeichen von Gährung mehr giebt. Der angewandte Zucker wurde also gänzlich zerstört, und aus seinen Elementen eine neue Säure gebildet, die das Alkali völlig sättigte, durch dessen Einfluss sie gebildet wurde, und womit sie ein in Wasser lösliches Salz darstellte, welches nicht zu krystallisiren scheint. Durch bas. essigs. Blei wird der Zucker aus der Verbindung nicht ausgeschieden, die Säure aber wird dadurch gefällt; zur Darstellung der letztern kann man daher die in Rede stehende Kalksalzauflösung mit dem Bleisalz fällen, den weissen voluminösen Niederschlag in Wasser verbreiten und mit Schwefelwasserstoff zersetzen.

Ich habe diese Säure noch nicht genau untersuchen können, und bemerke daher nur, dass sie in Wasser sehr leichtlöslich und hygroskopisch ist, in der Leere getrocknet eine unkrystallisirbare Masse bildet; bei einer Temp. über 100° C. zersetzt sie sich, wird braun und entwickelt viel Wasser, sie schmeckt sauer, giebt mit Alkalien neutrale Salze, überhaupt scheinen ihre Salze bis auf das Bleisalz in Wasser leichtlöslich zu seyn. Die Analyse des Bleisalzes ergab die Formel:

Kohlenstoff	24 At.	1836,4	15,4
Wasserstoff	30 —	187,1	1,5
Sauerstoff	15 —	1500,0	12,8
Bleioxyd	6 —	8367,0	70,3
		11870,5.	100.

Ich will vorläufig diese Säure *Kalisaccharinsäure* nennen, welcher Name zugleich an ihren Ursprung einigermassen erinnert *).

Die Formel zeigt deutlich die Reaction, wodurch diese Säure entsteht. Vergleicht man sie mit der Formel für den wasserleeren Stärkezucker $C_{24} H_{42} O_{21}$, so sieht man, dass der Zucker Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 6 At. Wasser verloren hat.

Wenn die Reaction des Alkali auf den Zucker durch Einwirkung der Wärme unterstützt wird, so sind die Erscheinungen anders, und es entsteht ein anderes Produkt.

Wenn man eine warme und concentrirte Auflösung von Barythydrat mit in seinem Krystallwasser bei 100 C. geschmolzenen Stärkezucker mischt, so entsteht eine äusserst lebhafte Reaction unter starker Temperaturerhöhung, und

---

*) Der Name *Acide kalisaccharique*, Kalizuckersäure, scheint uns nicht zweckmässig gewählt, und wünschen wir, dass der Entdecker demnächst einen passenderen vorschlagen möchte. Br.

man erhält ein sehr dunkelbraunes Produkt, wenn man die Temperatur unterhält. Wird die Operation früher unterbrochen, so ist besonders nur Kalisaccharinsäure entstanden, und man hat so ein Mittel dieselbe schnell zu erhalten, wenn auch die Flüssigkeit selbst braun gefärbt ist, denn durch einen bebrochenen Zusatz von Bleiessig wird zuerst das braune Produkt gefällt.

Wenn aber die Reaction fortgesetzt wurde bis zu einer schwarzen Färbung des Gemenges, so erhält man durch Zersetzen der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff einen schwarzen flockigen Niederschlag, der wie Ulminsäure aussieht, und dessen Analyse die Formel giebt:

Kohlenstoff	24 At.	. .	1836,4	62,0
Wasserstoff	20 —	.	124,7	4,2
Sauerstoff	10 —	.	1000,0	34,8
			2961,1.	100.

Da die Ulminsäure nur 57,64 % Kohlenstoff enthält, so kann sie mit dieser Säure nicht gleich seyn; sie hat aber dieselbe Zusammensetzung wie die Japonsäure von Svanberg, die bekanntlich durch Behandeln der eigenthümlichen Säure des Catechu mit kaustischem Kali entsteht, und ebenfalls schwarz ist. Indess die aus dem Zucker entstehende Säure ist in Alkohol sehr leichtlöslich, während nach Svanberg die Japonsäure darin schwerlöslich seyn soll.

Ausser den beiden Säuren, welche der Stärkezucker durch die Einwirkung von Alkalien bildet, habe ich beständig die Existenz eines nicht flüchtigen Körpers bemerkt, welcher in der Kälte die Silbersalze mit ausserordentlicher Leichtigkeit reducirt, der eine noch nähere Untersuchung verdient.

Wenn die schwarze Säure wirklich die Zusammensetzung der Japonsäure hat, so würde nichts leichter seyn, als

ihre Bildung zu erklären, weil sie vom Zucker und der Kalisaccharinsäure nur durch weniger Wasser sich unterscheidet, nämlich durch weniger Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss wie im Wasser. Der schwarze Körper scheint auch in so fern noch von besonderem Interesse, weil er unter verschiedenen Umständen hervorgebracht werden kann, als das Endresultat der Transformation einer gewissen Zahl organischer Stoffe, und vielleicht in mehren Fällen mit der Ulminsäure verwechselt wurde. So ist er z. B. auch ein Produkt der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Rohrzucker.

So sehen wir also in dem Stärkezucker einen Körper von unzweifelhafter Stabilität; der unter verschiedenen Umständen und unter Einfluss energischer Agentien sich bildet, indem diese dem Stärkmehl die Elemente des Wassers entziehen, und auf der andern Seite sehen wir denselben Körper unter Einfluss der Alkalien, mit denen er sich zwar auch unzersetzt verbinden kann, doch bald zerstört werden, indem er die Elemente des Wassers verliert, um sich in eine Säure zu verwandeln, die eine seiner Natur entgegengesetzte ephemere Existenz hat, und durch denselben Körper, durch welche sie entstand, bald in eine zweite andere Säure verwandelt wird.

Nicht nur die energischen Alkalien bewirken diese Umänderung des Stärkezuckers, sondern auch Bleioxyd. Krystallisirter Diabeteszucker verliert durch Erhitzen mit Bleioxyd bei 110° C 28 % Wasser. Diese Menge ist genau die Differenz zwischen der Zusammensetzung des Zuckers und der Kalisaccharinsäure.

Der Einfluss, welchen das Wasser auf die fortschreitende Zersetzung des Stärkezuckers durch Alkalien ausübt, ergiebt sich deutlich, wenn man Alkohol oder Holzgeist anwendet, um diese Einwirkung zu hindern. Und jetzt werde

ich auf die Existenz der beiden Körper zurückkommen, der Verbindungen des Kalks und Baryts mit dem Stärkezucker, deren Zubereitung nicht früher eingesehen werden konnte; sie lassen sich nicht darstellen wie die Salze des gemeinen Zuckers, weil die Alkalien, im Syrup von Stärkezucker aufgelöst, eine graduelle aber rasche Zersetzung dieses Körpers bewirken.

Zur Darstellung des Barytamylosaccharates muss man folgendermassen verfahren. Man löst für sich eine gewisse Quantität Baryt und Stärkezucker in verdünntem Holzgeist, und mischt beide Auflösungen, so dass man immer einen kleinen Ueberschuss von Zucker anwendet. Es entsteht ein flockig weisser Niederschlag, welchen man auf einem Filter mit immer concentrirterem Holzgeist auswäscht und zwischen Fliesspapier rasch trocknet. Man trocknet den Niederschlag dann in der Leere, bei der Kälte; wendet man dabei Schwefelsäure als Austrocknungsmittel an, so wird das Salz an einigen Stellen braun, in Folge der Concentrirung von Wasser, da dieses von der Schwefelsäure nicht so schnell absorbirt wird als der Holzgeist, und so zur Zersetzung eines Theils des Salzes um so mehr beiträgt, als dieses wegen seiner lockern Beschaffenheit sehr capillar wirkt. Wenn man aber gebrannten Kalk anwendet, so wird das Wasser zuerst absorbirt und der Holzgeist concentrirt sich, vertauscht man alsdann den Kalk mit Schwefelsäure um den Holzgeist wegzunehmen, so erhält man ein schneeweisses Produkt, von einer constanten Zusammensetzung, und woraus die ganze Menge des Zuckers mit allen ursprünglichen Eigenschaften abgeschieden werden kann.

Das so erhaltene Barytsalz lässt sich in der Leere bis 100° C. ohne Zersetzung erhitzen, es wird nur etwas gelblich. Wird diese Temperatur aber überschritten, so tritt eine tief eingreifende Zersetzung ein, die Materie blähet sich

auf, schwärzt sich, entwickelt Wasser, so wie es nach den oben beschriebenen Zersetzungsphänomen eintreten muss.

Die Kalkverbindung erhält man durch Präcipitiren einer frischen Auflösung von gelöschtem Kalk in Stärkezuckersyrup; man muss sie mit derselben Vorsicht wie bei der vorigen trocknen.

In einer besondern Abhandlung werde ich von dem Einfluss dieser Erscheinungen auf die Zuckerfabrikation reden.

Einwirkung von Säuren auf Zucker.

Durch den Einfluss fast aller verdünnten Säuren wird der gemeine Zucker in einen dem Traubenzucker ähnlichen verwandelt. In der letzten Zeit hat Biot die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Leichtigkeit gerichtet, mit welcher selbst wenig energische Säuren bei hinreichender Zeit diese Umänderung bewirken. Der aus dieser Veränderung hervorgehende Zucker stimmt in seinen wichtigsten Eigenschaften mit dem Stärkezucker überein, jedoch lässt er sich schwieriger krystallisirt erhalten, als der Stärke- und Traubenzucker; auch hat man ihn meist als unkrystallisirbar angesehen. Gegen Alkalien verhält er sich aber wie Stärkezucker. Nach der Gesammtheit seiner Charaktere kann man indess erst eine gründliche Ansicht über seine Natur fassen, wenn er vollständiger studirt seyn wird.

Malagutti hat andrerseits gezeigt, dass verdünnte Säuren den Rohrzucker in einen dem Traubenzucker analogen verwandeln, darauf in Ulminsäure und auch in Ameisensäure, wenn man bei Luftzutritt operirt.

Da die Zusammensetzung der Ulminsäure durch Wasser und Kohle vorgestellt werden kann, wie der Zucker, so erklärt sich diese Umwandlung auf eine analoge Weise wie die des Stärkezuckers durch Alkalien. Doch möchte

ich bemerken, dass die Annahme über die Identität der Wirkung der Alkalien und Säuren auf den Stärkezucker zu voreilig ist. Die schwarze Säure, welche durch Alkalien entsteht, ist bestimmt keine Ulminsäure.

Concentrirte Schwefelsäure bildet aus gemeinem Zucker, unter Färbung u. s. w., eine gewisse Quantität der schwarzen Säure, welche der durch die Einwirkung von Alkalien entstehenden gleich zu seyn scheint. Der Stärkezucker löst sich ohne Färbung in concentr. Schwefelsäure auf, wie auch Polydor Boullay in seiner interessanten Arbeit über die Ulminsäure bemerkt. In diesem Verhalten liegt ein wichtiger unterscheidender Charakter beider Zuckerarten.

Aber es tritt hier noch ein anderer Umstand ein, es findet mehr als eine blosse Auflösung statt, *die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Stärkezucker* zu einer neuen der Schwefelbenzoesäure oder der Schwefelweinsäure analogen Säure.

Zur Darstellung dieser neuen Säure, die ich vorläufig *Schwefelzuckersäure* nennen werde, lässt man einen Theil krystallisirten Stärkezucker im Wasserbade schmelzen, und in kleinen Portionen mit 1½ Th. concentr. Schwefelsäure nach und nach vermischen, entsteht zu viel Wärme, so muss man das Gefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlen. Die Flüssigkeit wird verdünnt, mit Kalk gesättigt, worauf die freie Schwefelsäure mit Kalk verbunden grösstentheils abgeschieden wird, während neutraler schwefelzuckersaurer Kalk aufgelöst bleibt. Die Schwefelsäure des gelöst gebliebenen Gypses wird durch essigsauren Baryt gefällt, und nun die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei zersetzt. War die Flüssigkeit gefärbt, so setzt man erst kleine Portionen von dem Bleisalz zu, wodurch zuerst die färbende Materie abgeschieden wird, und fällt darnach erst aus.

Der Niederschlag ist völlig weiss und besteht bei 170° C. getrocknet, nach mehren Analysen aus:

Kohlenstoff	24 At.	.	1836,4	18,0
Wasserstoff	40 —	.	250,0	2,4
Sauerstoff	20 —	.	2000,0	19,9
Schwefelsäure	1 —	.	501,1	4,9
Bleioxyd	4 —	.	5578,4	54,8
			10165,9.	100.

Die Feststellung der wahren Verhältnisse dieser Säure, wozu ein Salz mit einem so grossen Atomgewichte als das Bleisalz desselben nicht füglich dienen kann, wird erst aus der Analyse anderer Salze hervorgehen müssen.

Die Säure, dargestellt durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, röthet Lackmus, hat einen süsssauren Geschmack, wie Limonade, die Salze, welche sie bildet, sind fast alle löslich in Wasser. Durch Baryt wird sie nicht gefällt, sie ist aber wenig beständig. Durch Concentriren im Wasserbade und selbst in der Leere bei gewöhnlicher Temp. zerfällt sie in Zucker und Schwefelsäure, denn sie fällt nun die Barytsalze.

Der gewöhnliche Zucker giebt unter gewissen Umständen ausser den schwarzen Produkten auch Schwefelzuckersäure oder eine analoge, was ich noch untersuchen werde.

Wirkung der Wärme auf Zucker.

Im Verhalten gegen die Wärme bieten der gemeine Zukker und der Stärkezucker ausgezeichnete Unterschiede dar. Der gemeine Zucker schmilzt erst bei 180° C. und erst bei 200° fängt er an, Wasser zu verlieren und zersetzt zu werden. Stärkezucker und Traubenzucker schmelzen vor 100° C. und verlieren 9 % Wasser, ohne dass ihre Constitution sich ändert, nur wenn die Temp. dann erhöhet wird, werden sie braun und zersetzt.

Der gemeine Zucker schmilzt, wie gesagt, bei 180°

zu einer farblosen zähen Flüssigkeit; in diesem Zustande ist er nicht zersetzt, wird aber diese Temp. kaum überschritten, so wird er braun, verliert Wasser auf Kosten seiner Constitution, wird an der Luft zerfliesslich, und färbt sich stark durch Einfluss von Alkalien, wie der Stärkezucker.

Wenn man den Zucker mittelst eines Oelbades in einer 210° - 220° nicht übersteigenden Temp. unterhält, so blähet er sich auf, wird dunkelbraun, und giebt dabei nur Wasser aus mit Spuren von Essigsäure und einer öligten Materie, die den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Zuckers besitzt. Nach Aufhören des Aufblähens bleibt in der Retorte eine schwarze anthracitähnliche Masse zurück, die aber in Wasser ganz auflöslich ist; die Auflösung hat eine schöne Sapanfarbe, ist geschmacklos und nicht gährungsfähig. Die schwarze Substanz, die ich *Caramel* nennen werde, da das im Handel unter diesem Namen vorkommende Produkt diese Substanz enthält, gemengt noch mit Zucker, erhält man rein von Zukker und von dem zufälligen Produkt, welches dem gebrannten Zucker den eigenthümlichen Geschmack ertheilt, wenn man sie in wenig Wasser löst und mit Alkohol fällt, worin sie unlöslich ist.

Das bei 180° getrocknete Caramel gab bei der Analyse, die übrigens wegen der schweren Verbrennlichkeit dieses Körpers einige Schwierigkeiten hat, 46,6 - 47,5 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoff und 6,1 - 6,3 $\frac{0}{0}$ Wasserstoff, was folgender Formel entspricht:

Kohlenstoff	24 At.	.	1836,4
Wasserstoff	36 —	.	224,6
Sauerstoff	18 —	.	1800.

Das Caramel enthält Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss der Wasserbildung, wie der Zucker, welcher 4 Atome Wasser verliert, um dieses Produkt zu bilden. Der Stärkezucker, Diabetes- und Traubenzucker verwandeln

sich unter denselben Umständen ebenfalls in Caramel, nur entwickelt sich dabei mehr Wasser.

Das Caramel spielt die Rolle einer schwachen Säure; es schlägt das ammoniakhaltige essigsaure Blei nieder und mit Barytwasser giebt es einen braunen Niederschlag, der 20-21 % Baryt enthält.

Wenn bei Darstellung des Caramels die Wirkung der Wärme zu lange fortgesetzt wird, so wird es zersetzt und verliert eine neue Quantität Wasser. Das Produkt ist nicht mehr löslich in Wasser und kann deshalb leicht vom Caramel selbst getrennt werden, es enthält ebenfalls noch Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss der Wasserbildung.

Wird die Einwirkung der Wärme noch stärker fortgesetzt, so reagiren die verbrennlichen Elemente endlich selbst aufeinander und es folgt nun die letzte Zersetzung, die man bisher allein beachtet hatte.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die meisten Substanzen, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die Zukkerarten, ähnliche Produkte liefern, wie die in Rede stehenden, so würde z. B. eine Untersuchung dieser Art über die Holzfaser ohne Zweifel zu einer leichten Erklärung über die Bildung der Essigsäure führen, welche die Produkte der trocknen Destillation des Holzes in einer veränderlichen Menge enthalten, je nach dem Gange der Destillation. (Auszug aus den *Annales de Chim. et de Physique LXVII.* 113.)

Etwas über den Farbstoff der Damascener-Rosen;

von

du Ménil.

Weil die achtbaren Männer, denen wir in den letzten Zeiten viel Lehrreiches über die Farben der Pflanzen verdan-

ken, als Macaire Princep, Schübler und Marquart, sich bei einigen besonderen Einzelnheiten an selbigen schwerlich aufhalten konnten, letztere jedoch noch manches Bemerkenswerthe darbieten, so halte ich es nicht für überflüssig, darüber Folgendes aus meiner Erfahrung mitzutheilen.

Ich tränkte Damascenerrosenpulver mit Weingeist von 0,85 Eig. Gew. und presste es nach kurzer Digestion. Der (filtrirte) Auszug war dicklich und kaffebraun. Mit Wasser trübte er sich gelblich und die, dem bald darauf sich sammlenden Niederschlag, überstehende klare Flüssigkeit erschien weingelb. Verdünnte Säuren bewirkten ebenfalls ein Präcipitat von gedachter Farbe darin; aber die Flüssigkeit zeigte sich hier purpurroth. Kaliumoxydcarbonat machte sie gesättigt grün.

Druckpapier mit dem Auszug stellenweise benetzt, färbte sich bräunlichgelb. An der Luft nahm der Fleck allmählig, vom Rande aus, eine purpurrothe Farbe an, es hatte sich, um analogisch zu schliessen, also (durch Anziehung von Sauerstoff) wohl eine Säure erzeugt, welche obige Erscheinung hervorbrachte.

Wurde das geröthete Papier mit einem Tropfen Ammoniakliquor in Berührung gebracht, so bekam es alsbald einen grasgrünen Nimbus, (der sich in das Rothe verlor) bis durch die Verflüchtigung des Ammoniaks wieder Röthung statt selbigen eintrat; indess blieb die mit gedachtem Liquor betröpfelte kleine Stelle hellgelblichbraun.

Nahm man statt des Ammoniaks Salpetersäure, so zeigte sich die Stelle nach dem Trocknen braun, der rothe Farbstoff war zerstört, denn es liessen sich die grüne oder rothe Färbung durch keine Agentien wieder hervorrufen. Diese leichte Zerstörbarkeit thut sich auch an den Rückstand des abgerauchten weingeistigen Auszugs kund, wird selbiger nämlich in dem Grade erhitzt, dass er etwas aufschwillt, so

lässt sich kein rother Farbstoff mehr darin finden, denn die filtrirte Solution desselben reagirte nicht darauf, wie vorhin; mit Säuren erschien sie nur heller, mit Ammoniak dunkler.

Löste ich den durch vorsichtiges Abrauchen dargestellten, also purpurrothen Rückstand in geringster Menge Weingeists auf — wobei jener wieder braun — (entsauerstofft wurde), und goss reichlichen Aether hinzu, so nahm dieser Weingeist und Gerbsäure auf und der Farbstoff fiel — vielleicht mit etwas Extractivstoff — als eine purpurrothe zähe Masse nieder. Die ätherische Auflösung, welche mit Wasser eine röthliche Tinte annahm, reagirte wie Gerbsäure. Papier davon angefeuchtet, ward schwach gelb und zeigte mit Ammoniak und Säuren keine Reaction. Liess ich sie an der Luft verdampfen, so sonderte sich unter einer Decke von Fett eine trübe, in wässrige Gerbsäureauflösung bestehende Flüssigkeit ab. Durch gelindes Abrauchen und Uebergiessen des Rückstands mit Wasser, bekam ich sie wasserhell.

Die weingeistige Tinktur der Damascener-Rosen trübt die Auflösung des basischen und neutralen Bleioxydacetats grasgrün; die wässrige Solution des vom Aether zurückgelassenen Farbstoffs ebenfalls; die aus der ätherischen Flüssigkeit gewonnene Gerbsäure aber hellgelb. Merkwürdig ists, dass die Auflösung des Bleichlorids hier eine röthliche Trübung erlitt.

Der erstere grüne Niederschlag gab getrocknet eine schöne — wahrscheinlich unbeständige — Malerfarbe, Aether zieht aus selbiger einen Balsam von angenehmem, dem Meccabalsam ähnlichen Geruch. Ich versäumte es, selbige mit Hydrothionsäure zu entmischen, werde es aber nachholen.

Eisensalze geben mit dem ätherischen Auszug des Rosenfarbstoffs einen schwarzen Niederschlag, Kupfersalze einen

schmutzig grünen; beide lassen sich leicht vom Filter absondern.

Der nach dem Abrauchen aus dem weingeistigen Auszug gewonnene Rückstand trübt sich mit Wasser, das Gefällte ist ein weisser fettiger Körper.

Aus obigem geht hervor, dass der Farbstoff der Rosen sich schwerlich, ohne noch schwache Reaction von Gerbsäure zu äussern, isoliren lässt; ferner dass er ausserordentlich leicht zerstörbar ist; auch dass er ursprünglich eine grüne, durch Säuren sich röthende Farbe besitze, endlich dass er kein verändertes Chlorophyll seyn könne, da dieses vom Aether gelöst werden würde.

Ueber den wirksamen Bestandtheil der Gentiana;

vom
Professor Dr. *Dulk*,
in Königsberg.

Die von H. Trommsdorff und gleichzeitig von Leconte*) angestellten Versuche über das nach Henry's Methode dargestellte Gentiánin haben mit völliger Entschiedenheit nachgewiesen, dass dasselbe ferner nicht als das bittere Prinzip der Gentiana angesehen werden könne, und dass es den bittern Geschmack nur einer andern ihm mechanisch anhängenden Substanz verdanke, welche ihm leicht entzogen werden kann, in welchem Falle es dann völlig geschmacklos zurückbleibt. Mit der Bearbeitung der vierten Auflage meines Commentars über die Preussische Pharmacopoe beschäftigt, von welcher der erste Theil in ganz kurzer Zeit erscheinen

*) S. diese Zeitschrift. 2. R. X. 20. und XII. 206.

wird, fand ich mich zu einigen Versuchen veranlasst, um den bittern Bestandtheil der Gentiana im soviel als möglich reinen Zustande darzustellen, von welchen ich hier das Wesentliche mitzutheilen mir erlaube.

Zieht man gröblich gepulverte Enzianwurzel mit gewöhnlichem rectificirtem Weingeist in gelinder Digestionswärme aus, so erhält man eine braungelbe Tinktur von intensiv bitterm Geschmack, welche blaues Lackmuspapier deutlich röthet, und neben dem bittern Prinzip der Wurzel eine nicht unbedeutende Menge Zucker enthält. Wird von dem erhaltenen Auszuge der Weingeist abdestillirt und das rückständige Extrakt in destillirtem Wasser aufgenommen, so hat die wässrige Auflösung den eigenen stark bittern Geschmack der Wurzel, wogegen die auf dem Filtrum zurückbleibenden gut ausgewaschenen harzigen Bestandtheile geschmacklos sind. Uebergiesst man diese letzteren im gut abgetrockneten Zustande mit Aether, so färbt sich derselbe blassgelb und lässt beim freiwilligen Abdunsten eine hellgelbe krystallinische Substanz, Henry's Gentianin, zurück, die aber völlig geschmacklos ist. Aber auch das im Aether Ungelöstgebliebene theilt dem Alkohol, in welchem es sich mit braungelber Farbe auflöst, nicht den mindesten bittern Geschmack mit.

Die von den harzigen Bestandtheilen abfiltrirte wässrige stark bitter schmeckende Auflösung wurde nun, da, wie frühere Versuche gelehrt hatten, die Abscheidung des Zuckers auf keine andere Weise gelingen wollte, durch Hefen in Gährung versetzt, nach deren Beendigung die Flüssigkeit durch Leinwand geseihet und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde, bis dieses keinen Niederschlag weiter hervorbrachte. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit hatte noch den intensiv bittern Geschmack der Gentiana im hohen Grade, wogegen die durch Zersetzung des schmutzig braungelben in Wasser vertheilten Niederschlages mittelst Schwefelwasser-

stoffgas erhaltene Flüssigkeit im Verhältniss nur wenig bitter schmeckte. Die erstere Flüssigkeit wurde zuerst mit basisch essigsaurem Bleioxyd und dann mit Aetzammoniak versetzt, um den auflöslichen Theil der Verbindung des Pflanzenstoffs mit dem Bleioxyd niederzuschlagen. Hiebei muss man sich hüten, zuviel Ammoniak hinzuzusetzen, weil das Ammoniak als stärkere Base dem Bleioxyd den Pflanzenstoff, der sich hier als Säure verhält, entzieht und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit einen stärker bittern Geschmack annimmt. Sie ganz geschmacklos zu erhalten, gelingt nicht, weil, wenn nicht Ammoniak in hinreichender Menge zugesetzt worden, saures pflanzensaures Bleioxyd aufgelöst bleibt; das Ammoniak muss in einem ganz geringen Ueberschusse vorwalten. Man sammelt nun den gelben Niederschlag auf einem Filtrum, lässt gut abtropfen und wäscht mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. Dieses Auswaschen des Niederschlages darf nicht zu lange fortgesetzt werden, denn die Verbindung des Bleioxyds mit dem Pflanzenstoff wird durch das Wasser zersetzt, gleichsam in ein auflösliches saures und in ein unauflösliches basisches Salz; das Auswaschwasser nimmt nämlich fortwährend eine gelbliche Farbe und bittern Geschmack an, wird auch durch Schwefelwasserstoffwasser braun gefärbt, wogegen die citrongelbe Farbe des Niederschlages immer heller wird. Man bringt nun den ausgewaschenen Niederschlag mit dem Filtrum zwischen Löschpapier, welches man so oft erneuert, bis es bei gelindem Pressen des Niederschlages nicht mehr feucht wird, rührt ihn hierauf in destillirtes Wasser ein und zersetzt ihn durch langsam und anhaltend hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas. Nach vollständig bewirkter Zersetzung wird das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen entfernt, die Flüssigkeit abfiltrirt, das Schwefelblei ausgewaschen und die intensiv bitterschmeckende Auflösung in gelinder Wärme bis

zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird in Alkohol von 0,820 aufgenommen, wobei etwas Gummi ungelöst bleibt, welches von dem zum Ausziehen der Wurzel angewandten schwachen Weingeist aufgenommen worden war. Beim Abdunsten der geistigen Auflösung bleibt eine klare braungelbe Masse zurück, in der nichts Krystallinisches zu bemerken ist.

Dieses *Gentianin* ist eine klare braungelbe Masse, die gut und vorsichtig ausgetrocknet sich zu einem gelben Pulver zerreiben lässt, das aber an der Luft bald wieder feucht wird und zu einer extraktähnlichen Masse zusammenfliesst. Es besitzt den höchst bittern Geschmack der Gentiana. Es scheint in wasserfreiem Weingeist unlöslich zu seyn, doch nimmt derselbe, wahrscheinlich wegen eines Wassergehalts des Gentianins, eine schwach gelbliche Farbe und etwas bittern Geschmack an. Wasserhaltiger Weingeist löst mehr davon auf; mit vermehrtem Wassergehalt vermehrt sich auch die auflösende Kraft des Weingeistes. Von Wasser wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier. In der Wärme schmilzt es, bläht sich auf, giebt in der trocknen Destillation die gewöhnlichen Producte, aber keine Spur von Ammoniak, enthält also keinen Stickstoff, und giebt eine glänzende Kohle, welche im Platintiegel verbrannt keinen Rückstand hinterlässt. Um dieses letztere Resultat herbeizuführen, kann es nöthig seyn, das Gentianin noch einmal an Bleioxyd auf die angegebene Weise zu binden, die Bleiverbindung auszuwaschen und von neuem durch Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen. Die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, ist also nicht durch einen Rückhalt von Salzen bedingt. Durch die Wirkung auf Lackmuspapier, sowie durch das Vermögen, sich mit Basen zu verbinden, schliesst sich das Gentianin an die Pflanzensäuren an.

In meinem Commentar habe ich ein anderes Verfahren zur Darstellung des Gentianins angegeben, welches auf Anwendung des feuchten Bleioxydhydrats gegründet ist, indessen gebe ich der hier beschriebenen Verfahrungsweise den Vorzug, deren ich mich bei Fortsetzung meiner Versuche bediente, nachdem jener Artikel bereits gedruckt worden war.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Chinins durch Einwirkung von Chlor und Ammoniak;

von

Rudolph Brandes und Carl Leber.

Die Einwirkung, welche das Chlor auf das Chinin hervorbringt, ist sehr verschieden, je nachdem das Chlor als Gas oder in einer Auflösung in Wasser mit dem Alkaloide in Wechselwirkung tritt, je nachdem auch die Auflösung concentrirter oder schwächer ist, in grösserer oder geringerer Menge angewendet, und die Reaction längere oder kürzere Zeit unterhalten wird. Nach der Art der Einwirkung sind auch die Produkte der Reaction verschieden, wie dieses die Vergleichung der Versuche von Pelletier *) zeigen, der Chlorgas auf Chinin wirken liess, wobei nur eine rothe harzartige Materie sich bildete, und die von Brandes **), wo Chlorwasser und darauf Ammuniak angewendet wurde und mehre andere Verbindungen entstehen und namentlich eine grüne in Wasser unlösliche, eine grüne in Wasser auflösliche, eine rothe in Alkohol auflösliche und eine schwarzbraune in Wasser unlösliche.

---

*) Diese Zeitschr. 2. R. XIV. 265.

**) Diese Zeitschr. 2. R. XIII. 65.

Um diese verschiedenen Produkte der Reaction zu erhalten, ist ein gewisses Verhältniss von Chlorwasser nöthig, namentlich wenn es die Bildung der grünen in Wasser unlöslichen Materie betrifft; wird dieses Verhältniss überschritten, so bildet sich nur die grüne in Wasser lösliche Materie. Zur Bildung dieser beiden Materien ist ein Zusatz von Ammoniak erforderlich, denn die Auflösung des Chinins in Chlorwasser bleibt völlig klar und erst durch den Zusatz von Ammoniak entsteht der grüne Niederschlag und die grüne Auflösung. Dass das Ammoniak bei der Bildung dieser Körper eine Rolle spielt, ist nicht zu verkennen, denn wenn man die Chininauflösung, statt mit Ammoniak, mit kaustischem Kali oder kohlensaurem Kali versetzt, so erhält man weder einen grünen Niederschlag noch eine grüne Auflösung, sondern einen weissen Niederschlag, der unverändertes Chinin ist.

Es wurde daher genau nach den in letztgedachter Abhandlung auseinandergesetzten Verhältnissen verfahren. 200 Gran schwefelsaures Chinin löste man in 80 Unzen frischbereitetem Chlorwasser auf, schüttelte um und setzte sogleich 10 Unzen Ammoniakflüssigkeit zu, worauf ein grüner Niederschlag entstand, der von der Flüssigkeit abfiltrirt wurde, die ebenfalls eine schöne grüne Farbe besass. Der grüne Niederschlag ist sehr voluminös. Er wurde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Er beträgt von 200 Gran schwefelsaurem Chinin 58 bis 60 Gran.

Man sieht, dass das Chinin durch die gleichzeitige Einwirkung von verdünntem Chlor und Ammoniak in zwei Substanzen zerfällt, die eine davon stellt sich in dem grünen Niederschlage dar, die andere ist in der grünen Auflösung enthalten. Diese letzte in unverändertem Zustande zu isoliren ist uns bis jetzt nicht gelungen. Wenn die grüne Auflösung mit Aether geschüttelt wird, so scheidet sich derselbe

ungefärbt wieder darüber ab, wenn sie verdunstet wird, so färbt sie sich röthlich und endlich dunkelrothbraun, und es entstehen dann daraus die zwei andern Materien, deren oben gedacht wurde, die in Alkohol auflösliche rothe und die in Wasser und Alkohol unlösliche dunkelbraune Substanz.

Diese beiden letztern Substanzen und der grüne Niederschlag sind es, deren nähere Untersuchung der Gegenstand dieser Arbeit ist.

Wir nennen die Substanz, welche den grünen Niederschlag bildet, *Dalleiochin* (von ϑάλλειν Grünen), die rothe in Alkohol lösliche Substanz *Rusiochin* (von ῥούσιος, rothbraun) und die in Wasser und Alkohol unlösliche dunkelbraune *Melanochin* (von μέλας, schwarzbraun).

I. Dalleiochin.

Das Dalleiochin stellt ein grünes körniges Pulver dar, ist in *Wasser* fast unlöslich, kochendes Wasser nimmt etwas davon, *Aether* wirkt nicht darauf, in *Alkohol* ist es leichtlöslich, die Auflösung ist grün. In *verdünnten Säuren* löst es sich sofort auf, namentlich in verdünnter Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und Essigsäure, und bietet hierbei, wie bereits in der früheren Abhandlung erwähnt, neue sehr merkwürdige Erscheinungen dar, denn die Auflösung des Dalleiochins in diesen Säuren ist weder grün noch farblos, sondern so wie die Säure die Substanz berührt, verliert sie ihre grüne Farbe und wird dunkelrothbraun, und so intensiv, dass wenn man kaum einen Gran Dalleiochin in eine Unze Wasser verbreitet, die durch einige Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure bewirkte Auflösung fast undurchsichtig dunkelbraun ist, und was nun sehr beachtenswerth ist, wird diese dunkelbraune Auflösung mit Ammoniak übersättigt, so erhält man keinen braunen Niederschlag, wie

man vermuthen sollte, sondern der Niederschlag ist wieder grün, wie das unveränderte Dalleiochin. Es ist gleichgültig, ob man die saure Auflösung mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Kali fällt. Durch Verdunsten geben die Auflösungen dieser Substanz in Säuren einen braunen amorphen Rückstand. Uebrigens hat das Dalleiochin einen bittern, dem Chinin ähnlichen Geschmack, ist geruchlos und luftbeständig und beim Erhitzen verhält es sich ebenfalls wesentlich wie Chinin. In der salpetersauren Auflösung des Dalleiochins bringt salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervor. Es ist also kein dadurch abscheidbares Chlor darin enthalten.

Die Analyse des Dalleiochins wurde mit möglichster Sorgfalt angestellt. Durch Verbrennen der völlig trocknen Substanz im Liebig'schen Apparate lieferten:

I. 0,220 Grm. Dalleiochin 0,474 Grm. Kohlens. und
0,140 Grm. Wasser

II. 0,450 Grm. Dalleiochin 0,970 Grm. Kohlens. und
0,260 Grm. Wasser.

Dieses würde für 100 Theile geben:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff . .	59,575	59,603	59,589
Wasserstoff . .	7,007	6,429	6,718.

III. Um zu untersuchen, ob in dem Dalleiochin Chlor in einem chemisch gebundenen, durch Basen nicht abscheidbaren Zustande enthalten sey, wurde ein Theil desselben mit kaustischem Kalk gemengt, das Gemenge in eine lange Glasröhre, die unten zugeschmolzen, gebracht und diese durch umgelegte Kohlen zum Glühen erhitzt. Nach Erkalten wurde der Kalk in Salpetersäure aufgelöst und die filtrirte Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyde versetzt; es entstand aber keine Fällung von Chlorsilber. Das Chlor geht also nicht mit in die Zusammensetzung des Körpers ein, der durch seine Einwirkung und die des Ammoniaks aus dem Chinin entsteht.

IV. Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde ein Theil Dalleiochin mit Kupferoxyd gemengt, in eine Röhre gebracht, die in ihrem vorderen Theile eine Lage gebrannter und durch Wasserstoffgas wieder reducirter Kupferspäne enthielt, und die durch eine Gasleitungsröhre mit dem Quecksilberapparate in Verbindung stand. Das durch Glühen und Verbrennen entwickelte Gas wurde über Quecksilber aufgefangen, man überzeugte sich durch mehre Proben während der Operation, dass das Gas kein Stickstoffoxyd enthielt. Nach Beendigung der Operation wurde das Gas gemessen, die Kohlensäure durch kaustische Kalilauge absorbirt und der Gasrückstand wieder gemessen. Es wurden in den einzelnen Röhren folgende Verhältnisse gefunden:

a)	110,5	Kohlensäure	:	7,5	Stickstoff
b)	75,5	—	:	4,5	—
c)	89,5	—	:	6,5	—
d)	72,0	—	:	5,0	—
e)	37,5	—	:	2,5	—
	385,0		:	26.	

Dieses würde ein Verhältniss von 1 Vol. Stickstoff : 14,8 Vol. Kohlensäure, also 1 : 15 geben, wornach auf 2 Atome Stickstoff 15 Atome Kohlenstoff kommen würden. Auf die gefundenen 59,589 Procent Kohlenstoff kommen daher 9,200 Procent Stickstoff.

Nach dieser Analyse besteht das Dalleiochin in 100 aus:

Kohlenstoff	59,589
Wasserstoff	6,718
Stickstoff	9,200
Sauerstoff	24,493
	100.

II. Rusiochin.

Das Rusiochin und Melanochin sind, wie bereits angeführt, Produkte der weiteren Zersetzung der von dem Dalleiochin abfiltrirten grünen Auflösung, wenn diese unter

Zutritt der Luft verdampft wird. Man erhält einen dunkelbraunen Rückstand, der mit vielem Salmiak vermischt ist. Man löst diese Masse in Wasser auf, es entsteht eine dunkelrothe Auflösung, die den Salmiak und das Rusiochin enthält, unaufgelöst bleibt eine schwarzbraune Substanz, die das Melanochin ist. Man kocht diese einigemal aus, sammelt sie und lässt sie trocknen.

Die von dem Melanochin getrennte wässrige Auflösung giebt durch Verdampfen jetzt einen hellbraunen rothen Rückstand, mit dem Salmiak gemengt. Es hält schwer, diesen vollständig abzuscheiden, da die rothe Substanz in Wasser und Alkohol löslich ist, und auch im Alkohol immer ein Theil Salmiak sich auflöst. Nur dadurch dass man diese Masse mit starkem Alkohol von 95 % auszieht, filtrirt, die Auflösung verdunstet, den Rückstand, den sie hinterlässt, eben so aufs Neue mit Alkohol behandelt und dieses noch 6 bis 8 mal wiederholt, erhält man die Substanz so rein, dass man keinen Salmiak mehr darin entdecken kann.

Durch diese wiederholten Behandlungen verliert man aber von beiden Substanzen eine merkliche Menge, so dass wir auch nicht annähernd bestimmen mögen, wie viel die Menge derselben betragen habe; die anfangs ziemlich bedeutend scheinende Menge derselben, war nach und nach sehr geschwunden.

Das Rusiochin hat eine schöne dunkelrothe Farbe, schmeckt bitter chinartig, ist etwas hygroskopisch, in Wasser löslich, so auch in Alkohol, besonders beim Erhitzen, leichter aber in wässrigerem, als in starkem Alkohol. Seine wässrige Auflösung wird durch Bleiessig und Chlorzinn gefällt, und wenn es mit Ammoniak vermischt wird, bringt es in den Lösungen von Kalksalzen und Barytsalzen Niederschläge hervor, verhält sich also als ein electronegativer Körper. Die Quantität der Substanz war zu gering, um dieselbe

noch zur Darstellung von Verbindungen mit Basen zur Ermittlung des Atomengewichtes benutzen zu können. Chlor macht keinen Bestandtheil dieses Körpers aus. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

I. Durch Verbrennen mit Kupferoxyd lieferten:

0,398 Grm. Rusiochin 0,635 Grm. Kohlensäure und 0,340 Grm. Wasser.

Dieses würde geben in 100:

Kohlenstoff . . .	44,091
Wasserstoff . . .	9,492.

II. Durch Verbrennung eines Theils Rusiochin mit Kupferoxyd, zur Bestimmung des Stickstoffs, wurden folgende Gasvolumina erhalten:

a) 73,0 Kohlensäure	:	5,0 Stickstoff
b) 71,5 —	:	4,5 —
c) 39,0 —	:	2,0 —
183,5.	:	11,5.

Hieraus resultirt ein Verhältniss von 15,9 : 1, wir können daher 1 Vol. Stickstoff auf 16 Vol. Kohlenstoff annehmen, mithin 2 At. Stickstoff auf 16 At. Kohlenstoff und hiernach kommen auf 44,091 Procent Kohlenstoff 6,420 Procent Stickstoff.

Die Zusammensetzung des Rusiochins ergiebt sich hiernach zu:

Kohlenstoff . . .	44,091
Wasserstoff . . .	9,492
Stickstoff . . .	6,420
Sauerstoff . . .	39,997
	100.

III. Melanochin.

Das Melanochin, über dessen Entstehung und Darstellung bereits oben gesprochen wurde, ist ein schwarzbraunes, geruchloses und geschmackloses Pulver. Im Platinlöffel erhitzt, fliesst es nicht, verbrennt unter Ausstossen von

Dämpfen, die nach brennendem Chinin riechen, zuletzt riecht es ammonialisch brenzlicht und hinterlässt eine lebhaft verglimmende Kohle. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich, in Kali und Ammoniakflüssigkeit löst es sich auf, die Auflösung ist braun wie von Humussäure, aus diesen Auflösungen wird es durch Säuren wieder abgeschieden. Die Auflösung des Melanochins in Ammoniak bringt in den Auflösungen von Barytsalzen und Kalisalzen voluminöse Niederschläge hervor. Es verhält sich also ebenfalls wie eine Säure. Wir haben auch diese Substanz einer Analyse unterworfen.

I. Durch die Verbrennung mit Kupferoxyd lieferten: 0,305 Grm. Melanochin 0,690 Grm. Kohlens. und 0,185 Grm. Wasser.

Hieraus resultiren für 100 Theile:

Kohlenstoff	54,512
Wasserstoff	5,873.

II. Für die Bestimmung des Stickstoffs wurden durch Verbrennen eines Theils Melanochin mit Kupferoxyd folgende Volumverhältnisse für die Gase erhalten:

a) 80,5	Kohlensäure	:	4,5	Stickstoff
b) 88,5	—	:	5,5	—
c) 85,0	—	:	5,0	—
254,0.		:	15.	

Diesem Verhältniss 1 : 16,9 würde 1 Vol. Stickstoff auf 17 Vol. Kohlenstoff entsprechen, oder 2 At. Stickstoff zu 17 At. Kohlenstoff.

Hiernach kommen auf 54,512 Procent Kohlenstoff 7,455 Procent Stickstoff.

Die Zusammensetzung des Melanochins ist also:

Kohlenstoff . . .	54,512
Wasserstoff . . .	5,873
Stickstoff . . .	7,455
Sauerstoff . . .	32,160
	100.

IV.

Ueber die Atomenbestimmung der beschriebenen Stoffe dürfte sich aus dem relativen Verhältniss ihrer Bestandtheile und dem Atomverhältniss unter den Bestandtheilen des Chinins ein einigermassen bestimmtes Resultat aufsuchen lassen.

Für das Dalleiochin dürften sich hiernach folgende Verhältnisse ergeben:

15 At. Kohlenstoff	1146,525	58,641
20 — Wasserstoff	124,795	6,409
2 — Stickstoff .	177,040	9,086
5 — Sauerstoff .	500,000	25,864
	1948,350.	100.

Dieses Resultat der Berechnung weicht von dem der Analyse allerdings in Betreff des Kohlenstoffs darin ab, dass letztere mehr Kohlenstoff angiebt, als das theoretische Resultat, doch halten wir dieses für das richtigere, indem bei dem Dalleiochin leicht eine kleine Menge unzersetztes Chinin noch befindlich seyn konnte, wodurch der Kohlenstoffgehalt natürlich grösser ausfallen musste.

Die Analyse des Rusiochins würde folgende Atomenverhältnisse berechnen lassen:

12 At. Kohlenstoff	917,210	45,034
30 — Wasserstoff	187,192	9,169
1½ — Stickstoff .	132,780	6,513
8 — Sauerstoff .	800,000	39,274
	2037,182.	100.

Die für das Melanochin gefundenen Procent-Verhältnisse führen zu der Formel:

13 At. Kohlenstoff .	993,655	54,03
18 — Wasserstoff .	112,315	6,10
1½ — Stickstoff .	132,780	7,22
6 — Sauerstoff .	600,000	32,65
	1838,750.	100.

Versuchen wir nach diesen Ergebnissen einen Blick in

die inneren Verhältnisse dieser merkwürdigen Zersetzung des Chinins zu thun.

Wir wollen zuerst die Produkte der Reaction zusammenstellen und sehen, wie die Summe der Atome der entstandenen Verbindungen zu denen des Chinins sich verhält, indem wir annehmen, dass 2 Atome desselben der Zersetzung unterworfen seyn.

		C		H		Az		O
1 At. Dalleiochin	=	C 15	+	H 20	+	Az 2	+	O 5
1 — Rusiochin	=	- 12	+	- 30	+	- $1\frac{1}{2}$	+	- 8
1 — Melanochin	=	- 13	+	- 18	+	- $1\frac{1}{2}$	+	- 6
		C 40	+	H 68	+	Az 5	+	O 19
davon ab 2 At. Chinin	=	- 40	+	- 48	+	- 4	+	- 4
bleiben				H 22	+	Az 1	+	O 15.

Es ergiebt sich hieraus, dass die 2 Atome Chinin, indem sie der Einwirkung des Chlors und Ammoniaks unterworfen werden, ihren Kohlenstoffgehalt unverändert beibehalten, aber 22 At. Wasserstoff, 1 At. Stickstoff und 15 At. Sauerstoff aufnehmen. Ferner zeigt sich deutlich, dass das Ammoniak eine entschiedene Einwirkung auf die Bildung der Substanzen ausübt, die aus der in Rede stehenden Reaction hervorgehen, denn in denselben ist 1 At. Stickstoff mehr enthalten als in den beiden Atomen Chinin, und dieses kann nur durch eine Zersetzung von Ammoniak hervorgebracht seyn, wodurch sich denn auch erklärt, dass nur durch Ammoniak und keine andere Base, wie Kali oder Natron, die Bildung der grünen Materie erfolgt.

Aus der Zersetzung des Chinins durch die Einwirkung von Chlor und Ammoniak resultiren, wie oben angeführt, bei gewissen Verhältnissen zwei verschiedene Substanzen, die in Wasser auflösliche grüne Materie und die darin unlösliche grüne Materie, des Dalleiochin. Das Rusiochin und Melanochin entstehen durch eine neue Oxydation der auflöslichen grünen Materie, indem deren Auflösung an der Luft

verdunstet wird, wobei sie Sauerstoff absorbirt, wie dieses deutlich sich herausstellt aus dem beträchtlichen Mehrgehalt von Sauerstoff, den beide Körper enthalten.

Schon das Dalleiochin selbst ist eine höhere Oxydation, denn angenommen, es behält den Sauerstoff von einem Atom Chinin, so würde es 3 Atome Sauerstoff mehr enthalten als das Chinin, und das Rusiochin und Melanochin würden, wenn jedes 1 Atom Sauerstoff aus dem andern Atom Chinin behalten hätten, das erste 7, das zweite 5 Atome Sauerstoff aufgenommen haben. Der Ueberschuss von 20 Atomen Wasserstoff scheint von einer Bindung von Wasser bedingt zu seyn, in solchem Falle würden dazu 10 Atome Sauerstoff gerechnet werden müssen, und mithin bei der Reaction die 2 Atome Chinin 10 Atome Wasser aufnehmen, dann würden noch 5 Atome Sauerstoff übrig bleiben, welche die auflösliche grüne Materie aufnimmt, wenn sie in Rusiochin und Melanochin übergeht. Wäre diese Voraussetzung die richtige, so müsste die auflösliche grüne Materie aus den Bestandtheilen des Rusiochins und Malanochins *minus* 5 Atomen Sauerstoff bestehen, und sie würde also folgende Zusammensetzung haben:

25 At. Kohlenstoff,
48 — Wasserstoff,
3 — Stickstoff,
9 — Sauerstoff.

Es würden sonach zerfallen 2 Atome Chinin in:

1 At. Dalleiochin .	=	C 15 +	H 20 +	Az 2 +	O 5
1 — Grüne auflösl. Materie	=	- 25 +	- 48 +	- 3 +	- 9
	=	C 40 +	H 68 +	Az 5 +	O 14
Davon ab 2 At. Chinin	=	- 40 +	- 48 +	- 4 +	- 4
Sonach würden bleiben			H 20 +	Az 1 +	O 10

Mithin würden bei der Reaction des Chlors und Ammoniaks auf das Chinin von diesem 20 H, 10 O und 1 Az ge-

bunden werden, oder 10 At. Wasser und 1 At. Stickstoff. Die ganze Wirkung des Chlors würde sich also darauf beschränken, aus dem Ammoniak 1 At. Stickstoff frei zu machen. Wenn man annimmt, dass in dem Dalleiochin die 2 At. Sauerstoff eines Atoms Chinin verbleiben, so würde dieses 3 Atome Wasser aufgenommen haben, und den Stickstoffgehalt ebenfalls unverändert enthalten. Es würde dann C_{15}, H_{14}, Az_2, $O_2 + 3\, H_2\, O$ seyn, und es würde sonach ebenfalls mehr Stickstoff enthalten als das Chinin, indem in dem Chinin auf 20 Atome Kohlenstoff, im Dalleiochin aber auf 16 Atome Kohlenstoff 2 Atome Stickstoff kommen. Die grüne auflösliche Materie würde nun 14 Atom Wasser und 1 At. Stickstoff aufgenommen haben, und sonach seyn C_{25}, H_{34}, Az_3, $O_2 + 7\, H_2\, O$. Sonach wäre das Dalleiochin ein Hydrat einer Verbindung von C_{15}, H_{14}, Az_2, O_2, mit 3 At. Wasser und die grüne auflösliche Materie das Hydrat einer Verbindung von C_{25}, H_{34}, Az_3, O_2 mit 7 Atomen Wasser. Es ist nun

$$
\begin{array}{l}
C\,15 + H\,14 + Az\,2 + O\,2 \\
\underline{-\;25 + -\;34 + -\;3 + -\;2} \\
C\,40 + H\,48 + Az\,5 + O\,4
\end{array}
$$

gleich 2 Atomen Chinin mit 1 At. Stickstoff.

Man könnte weiter gehen und fragen, ob der Stickstoff, im Zustande des Ammoniaks gedacht, in diesen beiden Verbindungen, die aus dem Chinin entstehen, enthalten sey, wie es im Chinin nach der rationellen Formel desselben angenommen wird. Alsdann würde man für das Dalleiochin die Formel haben $Az_2\, 3\, H_2 + (C_{15}\, H_8\, O_2) + 3\, H_2\, O$, und für die grüne auflösliche Materie die Formel $Az_3\, 9\, H_2 + (C_{25}\, H_{25}\, O_2) + 7\, H_2\, O$.

Da beide Materien, das Dalleiochin wie die grüne Materie, eine Vermehrung des Stickstoffs zeigen, so liesse sich auch wohl vermuthen, dass dieser als Amid in jenen Mate-

rien enthalten sey. Es würde dann für das Dalleiochin die Formel Az_2 $2H_2$ + (C_{15} H_{10} O_2) + $3H_2$ O, und für die grüne Materie die Formel Az_3 $6H_2$ + (C_{25} H_{28} O_2) + $7H_2$ O sich ergeben.

Doch wir verlassen diese Hypothesen; vielleicht finden sich Männer von mehr Geschick, als wir uns zutrauen, veranlasst, diesen Gegenstand durchzuexperimentiren, und es wird jede weitere Belehrung darüber uns willkommen seyn.

V.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich:

1) Das Chinin wird durch Chlorwasser nicht sofort zersetzt, doch aber ist dieses der Fall nach längerer Einwirkung, so wie aber Ammoniak der Auflösung des Chinins in Chlorwasser zugesetzt wird, entsteht sofort eine merkwürdige Veränderung; je nach der Menge des Chlorwassers entsteht entweder eine dunkelsmaragdgrüne Auflösung oder ein grüner Niederschlag und eine grüne Auflösung.

2) Der grüne Niederschlag, das Dalleiochin, ist ein eigenthümlicher Körper, in dessen Zusammensetzung kein Chlor eingeht, der aber relativ mehr Stickstoff enthält als das Chinin.

3) Die grüne Auflösung verwandelt sich durch Sauerstoffaufnahme in zwei andere Körper, Rusiochin und Melanochin, die beide ebenfalls mehr Stickstoff enthalten als das Chinin, das Chlor geht auch in die Zusammensetzung dieser Körper nicht ein.

4) Das Ammoniak ist zu dieser Reaction wesentlich, und die Vermehrung des Stickstoffs in den durch die Reaction entstehenden Körpern wird durch dasselbe geliefert, mittelst der Einwirkung von Chlor. Es werden dabei von 2 Atomen Chinin 1 Atome Stickstoff, und die Elemente von 10 Atomen Wasser aufgenommen.

Die Substanz, welche in der Auflösung bleibt, enthält mehr Stickstoff als das Dalleiochin, und es muss hierin der Grund liegen, warum man nur bei einem bestimmten Verhältniss von Chlorwasser Dalleiochin erhält, bei mehr aber nur die auflösliche grüne Materie entsteht.

5) Die auflösliche grüne Materie bildet durch fernere Aufnahme von Sauerstoff zwei andere Körper, das Rusiochin und Melanochin, welche als electronegative Körper sich verhalten.

Versuche über die fetten Körper;

von

J. Pelouze und F. Boudet.

Aus den Beobachtungen, welcher einer von uns (Boudet) 1832 bekannt gemacht hat, ergiebt sich, dass die Hyposalpetersäure, so wie das nach Poutet bereitete saure salpetersaure Quecksilber, das Olivenöl und andere fette nicht austrocknende Oele in eine eigenthümliche fette Materie verwandelt, welche *Elaidin* genannt worden ist, während jene Agentien keine analoge Veränderung in der Constitution der austrocknenden Oele hervorbringen.

Die Erforschung dieser Einwirkung der Hyposalpetersäure auf die fetten Körper im Allgemeinen und die dabei auftretenden Erscheinungen ist der Gegenstand, den wir uns zu bearbeiten vorgenommen haben.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass in den fetten Oelen wenigstens zwei verschiedene Bestandtheile vorhanden sind, Olein und Margarin. Für unsere Versuche war es nothwendig, die Einwirkung der Salpetersäure auf jede dieser Substanzen für sich zu untersuchen, um das Studium ihrer Umwandlung in Elaidin zu vereinfachen.

Es ist uns so wenig gelungen als Herrn **Chevreul**, das Olein von den letzten Spuren Margarin zu befreien, welches Verfahren wir auch anwenden mochten; aber wohl haben wir gefunden, dass zwei wesentlich verschiedene Oleine existiren, das eine in den nicht austrocknenden Oelen, in dem Mandel-, Olivenöl, im Menschenfett, Schweinefett u. s. w., und das andere in den austrocknenden Oelen, im Lein-, Mohn-, Hanföl, im flüssigen Oel der Palmbutter u. s. w.

In den Oelen enthalten diese beiden Oleine ein Margarin aufgelöst, welches immer identisch ist, denn wir erhielten daraus ein Margarin, welches stets bei 60° C. schmelzbar war. In dem flüssigen Theile des Menschenfetts enthält das Olein noch Margarin, im Schweinsfett ist es mit Stearin verbunden.

Diese beiden Oleine unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Medien; dadurch, dass das eine austrocknend ist, das andere nicht, dass das eine flüssig bleibt, wie viel Hyposalpetersäure man auch darauf wirken lasse, und das andere dadurch in Elaidin umgeändert wird, und endlich dadurch, dass das austrocknende, welches auch sein Ursprung sey, stets eine beträchtlich geringere Menge Wasserstoff enthält, als das andere. Ueberdies haben auch die aus diesen beiden Oleinen entstehenden Oleinsäuren eine verschiedene Zusammensetzung, und die Hyposalpetersäure bildet die eine in Elaidinsäure um, während sie auf die andere ohne Wirkung ist.

Wenn wir nicht dahin gelangten, das Olein völlig rein zu erhalten, so waren wir um so glücklicher in Bezug auf das Margarin, welches wir im Palmenöl fanden. Dieses Oel, welches nach einigen von *Cocos butyracea*, nach andern von *Avoira elais* stammt, war uns eine Quelle mehrer unerwarteter Erscheinungen.

Im frischen Zustande besitzt es einen aromatischen Ge-

ruch, eine butterartige Consistenz und schmilzt bei ohngefähr 27° C.. Unser Zweck bei der Untersuchung der Palmbutter war, das Margarin daraus darzustellen. Es wurde erst gepresst, um den flüssigen Theil daraus abzusondern, die rückständige feste Masse wurde dann mit kochendem Alkohol behandelt, welcher ohngefähr ein Drittel ihres Gewichts einer sauren Substanz daraus aufnahm, die in schwacher Kalilauge auflöslich war und aus Margarin- und Oleinsäure bestand. Der unlösliche Theil des Palmöls wurde von dem Rückhalte von Olein befreiet mittelst wiederholter Auflösungen in Aether und Auspressen, und so als ein völlig reiner unmittelbarer Bestandtheil erkannt.

Diese Substanz löst sich in jedem Verhältniss in warmen Aether, und krystallisirt darauf beim Erkalten; sie ist in Alkohol schwerlöslich, erstarrt bei + 50°, und die Alkalien verwandeln sie in Margarinsäure, die bei 60° C. schmelzbar, und in Glycerin.

Die Existenz der *freien* Margarinsäure und Oelsäure im frischen Palmenöl und im Verhältniss von $\frac{1}{3}$ seines Gewichts, ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache; sie wird besonders interessant, da uns die Erfahrung gezeigt hat, dass das Palmöl, wie es älter wird, auch einen höheren Schmelzpunkt annimmt, und ein grösseres Verhältniss fetter Säuren enthält; so gab uns eine Probe, die bei 31° schmolz, die Hälfte, eine andere, die bei 36° schmolz, $\frac{4}{5}$ ihres Gewichts an fetter Säure.

Es ist hiernach augenscheinlich, dass das Palmöl von selbst sich in Säure umwandelt *). Was wird während dieser Umwandlung aus dem Glycerin? Wird es zerstört oder blos ausgeschieden, wie die Säuren selbst?

---

*) Vergl. meine Beobachtungen über freie Cocinsäure in der Cocosnussschale.

Br.

Wenn man frisches Palmöl mit Wasser behandelt, so erhält man durch Verdunsten der Flüssigkeit Glycerin, welches also im freien Zustande in dem Oel vorhanden seyn musste. Dieses Glycerin fand sich in ziemlicher Menge im frischen Oel, aber statt mehr davon im alten Oele zu finden, fanden wir darin weniger, und zwar mit einer fetten Säure verbunden, die sich auf Kosten seiner Elemente zu bilden schien, und den Charakter der Sebacinsäure (Fettsäure, *Acide sebacique*) besass.

Wir können die Ursache dieser *freiwilligen Saponifikation* des Palmöls nicht angeben, obgleich wir Behufs deren Ausmittlung mehre Versuche anstellten. Am wahrscheinlichsten ist uns die Ansicht, dass im Palmöl ein eigenthümliches Ferment enthalten ist, was für die fetten Körper das ist, was Hefen für Zucker und Emulsin für Amygdalin. Die Entdeckung des Glycerins im Palmöl erinnert uns an eine frühere Beobachtung von Guibourt über die Existenz einer zuckerartigen Materie in dem Waschwasser der Galambutter (von *Bassia butyracea*, Familie der Sapoteen). Guibourt betrachtete diese Materie als fremd dem fetten Körper; wir haben Grund zu glauben, dass sie nichts anders ist als das Glycerin, welches aus der Zersetzung der Butter entstand.

Der Erfolg unserer Versuche über das Palmöl bewog uns, noch andere analoge Substanzen zu untersuchen.

In dem fetten Theile von Menschenfett und in der Muskatbutter fanden wir dasselbe Margarin wie in dem Palmöle.

Das Illipiöl, aus der Familie der Sapoteen, besteht dagegen aus einer gewissen Quantität Stearin mit Olein verbunden, und das sehr leicht davon zu trennen ist, durch Aether wie durch Auspressen.

Das Cocosöl gab uns ein unerwartetes Resultat, das feste

Fett, welches dasselbe enthält, ist mit dem Elaidin übereinstimmend, welches man bisher nur auf dem Wege der Kunst darzustellen kannte.

Endlich haben wir in der Cacaobutter und in dem festen Theile des Olivenöl's zwei Verbindungen gefunden, deren Entdeckung die Vorstellung sehr vereinfacht, die man sich bisher von den festen Theilen verschiedener fetter Körper machte.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die festen Theile verschiedener fetter Oele, durch Pressen und Auflösungsmittel von den flüssigen Theilen, welche sie begleiten, befreiet, sehr verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Dieser Umstand war um so schwieriger zu erklären, als die Saponifikation alle diese Substanzen, welchen Ursprung sie auch haben mögen, in Glycerin und in Stearin- oder Margarinsäure umändert. Mehre Chemiker glauben, dass wenn diese festen Theile eine verschiedene Schmelzbarkeit zeigen, dieses von der Unzulänglichkeit der Methoden herrührt, sie zu reinigen, während andere glauben, dass in den Fetten eigenthümliche Varietäten von Stearin und Margarin existiren.

Wir haben uns überzeugt, dass diese Ungleichheit in dem Schmelzpunkte davon herrührt, dass diese festen Theile mehre Verbindungen von Stearin, Margarin und Olein in bestimmten Verhältnissen constituiren, Verbindungen, die stets bei unveränderlichen, aber nothwendig bei verschiedenen Temperaturen schmelzen.

Die erste dieser Verbindungen fanden wir in der Cacaobutter, welche fast gänzlich aus einer bei 29° C. schmelzbaren Substanz besteht, worin das Stearin mit Olein verbunden ist, und die durch die Saponifikation in Oelsäure und Stearinsäure verwandelt wird.

Die zweite Verbindung bot uns das Olivenöl dar, dessen fester Bestandtheil bei 20° schmelzbar ist, und aus Olein und Margarin besteht.

Für die Existenz dieser Verbindungen sind Beweise: die Unveränderlichkeit ihres Schmelzpunktes; ihre elementare Zusammensetzung; der wichtige Umstand, dass das saure Produkt ihrer Verseifung genau dieselbe Schmelzbarkeit besitzt, als ein künstliches Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure oder Stearinsäure in denselben Verhältnissen; endlich die Unmöglichkeit, durch irgend ein Auflösungsmittel etwas Heterogenes daraus abzusondern.

Wir nehmen hier Gelegenheit zu bemerken, wie vortheilhaft uns die Anwendung der Methode der unmittelbaren Analyse war, die man Chevreul verdankt, ohne welche es uns unmöglich gewesen seyn würde, einen vollgültigen Beweis über die Existenz der bestimmten Verbindungen zu liefern, von denen hier die Rede ist.

Es ist ersichtlich, dass durch die Kenntniss dieser Verbindungen die Varietäten von Stearin und Margarin verschwinden müssen, welche mehre Chemiker angenommen haben. Auch lässt sich denken, dass sie nicht die einzigen dieser Gattung sind, welche existiren, und dass das Olein sich in mehren Verhältnissen mit dem Stearin, dem Margarin und vielleicht auch mit dem Elaidin sich verbinden kann.

Wir haben schon oben ausgesprochen, dass durch Hyposalpetersäure das Olein wie das Margarin der Oele, welche dadurch solidificirt werden, in Elaidin sich verwandelt, und ferner werden die durch die Saponification dieser selbigen Oele entstandenen Säuren durch die Hyposalpetersäure in Elaidinsäure verwandelt.

Durch die specielle Untersuchung des Verhaltens einer jeden dieser unmittelbaren Bestandtheile oder bestimmten Verbindungen, welche wir für den fetten Körper bezeichnet haben, werden wir ersehen, dass das Resultat dieser Ver-

suche nicht immer so ist, wie man es im Voraus erwarten sollte.

Das reine oder mit Olein verbundene Stearin, wie es in der Cacaobutter existirt, wird durch Hyposalpetersäure nicht verändert, eben so ist es mit der Stearinsäure, welches Verhältniss von Hyposalpetersäure und welche Temperatur dabei man auch anwende.

Während aber das mit Olein verbundene und in dem Olivenöl in Auflösung erhaltene, so wie die in Oelsäure aufgelöste Margarinsäure, wie man sie durch die Saponifikation dieses Oels erhält, sich leicht in Elaidin und Elaidinsäure umbilden, so wird dagegen das reine Margarin und die reine Margarinsäure durch die Hyposalpetersäure gar nicht verändert, selbst nicht, wenn man zugleich Wärme mit dabei wirken lässt.

Die Verbindung des Oleins und Margarins, die wir aus dem Olivenöl darstellten, verhält sich gegen die Hyposalpetersäure also, dass das Olein in Elaidin sich verändert, während das Margarin unverändert bleibt, der Art, dass das erhaltene Produkt einen mittleren Schmelzpunkt zwischen dem des Elaidins und Margarins einnimmt, und dass man das saure Fett, welches man durch Verseifen erhält, mittelst Alkohol leicht in Margarinsäure, bei 60° schmelzbar, die zuerst krystallisirt, und in Elaidinsäure, die bei 45° schmilzt und aufgelöst bleibt, trennen kann.

Das Olein und die Oleinsäure der nicht austrocknenden Oele, des Menschenfetts und des Schweinsfetts verwandeln sich dagegen in allen Fällen in Elaidin und Elaidinsäure.

Wenn man andrerseits dagegen reines Elaidin mit einem grossen Ueberschuss Hyposalpetersäure behandelt, sey es durch Solidifikation eines Oeles gebildet, oder direct aus Cacosöl, so wird es schnell fest und erleidet eine neue Modifikation, die zugleich das Glycerin verändert, so wie die

Elaidinsäure, die man darin gebildet, annehmen muss. Diese wird durch eine neue Säure ersetzt, die weit mehr Sauerstoff enthält, und die man nicht mehr mit Glycerin verbunden findet, was zerstört wurde, sondern mit Ammoniak oder dessen Elementen. Dieses Ammoniak existirt nicht in der neuen Verbindung in derselben Form wie in den Ammoniaksalzen; es wird durch Säuren nicht ausgetrieben und entwickelt sich unter Einfluss der Alkalien nur langsam. Mit einem Worte, es ist ein neuer fetter Körper, in welchem das Ammoniak dieselbe Rolle zu spielen scheint, wie das Glycerin im Margarin und Stearin.

In einer folgenden Abhandlung werden wir die Analysen mittheilen, auf welche sich die hier angegebenen Resultate stützen *).

Chemische Untersuchung eines Nasenconcrements;

von

Dr. Bley.

Herr Hofchirurgus Weder in Ballenstedt hatte durch Operation dieses Concrement aus der Nase einer 45jährigen Frau entfernt. Im 7ten Lebensjahre hatte die Patientin eine Lindenblüthenknospe in die Nase gesteckt, diese nicht wieder herausbekommen und so war jenes Concrement entstanden, in dessen Innern sich auch die Knospe, im verhärteten Zu-

*) Den Details der Analysen, aus welchen die interessanten Folgerungen hergeleitet sind, welche die Herren Pelouze und Boudet in dieser Abhandlung aufstellen, sehen wir mit Verlangen entgegen. Wenn daraus auch die Identität der Elaidinsäure mit der Cocinsäure sich ergiebt, so kann das Interesse der letzteren dadurch nur erhöhet werden.

Br.

stande, zeigte. Die mir zur Analyse übergebene Portion betrug 48,0 Gran Medicinalgewicht, war auf der Oberfläche grünlich braun gefärbt, im Innern schmutzigweiss, ziemlich hart, doch bei einiger Kraftanwendung zerbrechlich, von rauher eckiger Form. Es wurden mehrere Schichten bemerkt, von verschiedener hellerer und dunklerer Färbung. Das spec. Gewicht war 2,350.

Vorläufige Versuche.

Als ein Stück des Concrements im Platinlöffel erhitzt wurde, entwickelten sich wenig thierisch ammoniakalische Dämpfe, die Substanz färbte sich schwarz, beim lang anhaltenden Glühen vor dem Löthrohre endlich weiss. Von einer Schmelzung war nichts zu bemerken, auch blieb die Form unverändert. Wasser, auch im siedenden Zustande, nahm nichts auf. Salzsäure zeigte auf den geglüheten Stein geringe lösende Einwirkung in der Kälte; beim Erhitzen erfolgte Entwicklung von Gasbläschen und die Substanz wurde gelöst; in der Ruhe sonderten sich beim Erkalten einige Flöckchen ab, welche meist aus Kohlentheilchen bestanden. In Aetzkalilauge schwammen die Stückchen der Concretion, bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, beim Erhitzen bis 80° erfolgte noch keine Auflösung, welche aber auch nur theilweise erst bei heftigem Sieden eintrat, wobei die Steinstückchen zu Boden sanken. Essigsäure zeigte bei Siedhitze eine theilweise lösende Wirkung, in dieser Lösung bewirkte oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag, essigsaures Silberoxyd eine kaum merkliche Trübung.

Salpetersäure äusserte starke Wirkung, es trat Gasentwickelung ein, der Stein stieg beim Erhitzen an die Oberfläche der Flüssigkeit, welche sich gelb färbte, stark schäumte, beim Erkalten Flocken absonderte, Ammoniak gab in der salpetersauren Lösung flockigen, citronengelben Niederschlag.

Fein zerrieben stellte die Concretion ein schmutzig gelbes Pulver dar, von Lycopodiumfarbe.

Als 3,o Gran des Pulvers in einer Glasröhre erhitzt wurden, sahe man kleine Wassertröpfchen am obern Theile der Röhre sich ansetzen.

Quantitative Analyse.

a) 33,3 Gran wurden fein zerrieben mit verdünnter, chemisch reiner Salpetersäure übergossen und digerirt, es erfolgte helle Lösung unter Abscheidung gelber Flöckchen, welche gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen 1,125 Gran betrugen.

Das Verhalten dieser organischen Substanz war folgendes:

Farbe mattbraun, an den dünnen Kanten durchscheinend, zähe und schwer zerreiblich, ohne Geruch, von wachsartigem Geschmack, dabei klebend. Im Platinlöffel der Einwirkung der Weingeistflamme ausgesetzt, ward die Substanz weich, zerfloss wie Wachs, entzündete sich, brannte mit gering russender Flamme unter Ausstossung stark thierischen Geruchs, der anfangs dem des Osmazoms ähnlich war, gab eine leichte blättrige Kohle und nach anhaltendem Glühen eine röthlich graue Asche, die mit Säure behandelt einen Eisengehalt erkennen liess. Mit kaltem destillirtem Wasser geschüttelt ward nichts gelöst, wol aber beim Kochen; in der Lösung bewirkte Gallustinctur keinen Niederschlag, salpetersaures Quecksilber weissliche Trübung. In Essigsäure entstand theilweise Lösung, beim Versetzen mit Quecksilberoxyd weisser Niederschlag. — Kalilösung nahm die Substanz theilweise auf, bei Saturation mit Säuren erfolgte Abscheidung weisser Flocken.

Hiernach ist der vorgedachte Stoff als thierische Substanz, Schleim, mit einer Spur Eiweiss, dem ich die Eigenschaft des Schäumens beizumessen geneigt bin, anzusehen.

b) Der salpetersauren Lösung wurde so lange kaustisches Ammoniak zugesetzt, als noch Präcipitation erfolgte. Man erhielt, nach dem Trocknen, 24,0 Gran phosphorsauren Kalk.

c) Die vom phosphorsauren Kalke durch Filtration geschiedene Lösung wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, der erhaltene, wohl ausgewaschene, scharf getrocknete und geglühete Niederschlag betrug 1,50 Gran kohlensauren Kalk.

d) Der vom oxalsauren Kalk befreiten Flüssigkeit ward phosphorsaures Ammoniak so lange zugefügt, als noch ein Niederschlag erzeugt wurde, der nach dem Auswaschen und Trocknen 5,0 Gran betrug = 4,15 kohlensaurer Talkerde. In der *rückständigen* Flüssigkeit war eine Spur Eisen enthalten.

e) 10,0 Gran des fein zerriebenen Steins wurden vorsichtig mit einer genau abgewogenen Menge Salpetersäure übergossen, während dem das Glas, welches das Concrement enthielt, auf einer Wage sich befand und mittelst eines Trichterchens vor Verlust durch Spritzen gesichert war. Man fand einen Verlust von 0,590 Kohlensäure, welche dem Gehalte obiger Mengen kohlensaurer Salze entsprechen.

f) Die vorgedachte salpetersaure Lösung wurde nach der Trennung der organischen Substanz mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Man erhielt indess nur eine Trübung, weshalb die Menge des in der Concretion enthaltenen Chlornatriums nicht zu bestimmen war und als Spur aufzuführen ist.

Resultat.

33,3 Theile der Concretion enthalten:

thierische Substanz, Schleim, Eiweiss?	1,125 Gr.
phosphorsauren Kalk	24,000 —
kohlensauren Kalk	1,500 —
kohlensaure Talkerde	4,155 —
Chlornatrium, Eisenoxyd	Spuren
Feuchtigkeit	2,550 —
	33,33.

Die verschiedenen bisher untersuchten Concretionen der Nase zeigen folgende Bestandtheile in 100 Gewichtstheilen:

Nach den chemischen Untersuchungen von

	Geiger:	Brandes:	Herberger:	Bley:
thierische Substanz, Schleim	23,335	4,52	46,0	3,375
milchsaures Natron und freies Alkali	—	—	3,6	—
phosphorsauren Kalk . .	46,665	79,56	—	72,000
kohlensauren Kalk . .	21,665	6,41	—	4,505
kohlensaure Talkerde .	8,335	—	—	12,465
Chlornatrium	—	0,58	4,7	Spuren
in Alkohol unlösliche thier. Substanz mit phosphors. Ammoniaktalkerde . .	—	—	14,6	
Feuchtigkeit . . .		8,93	29,0	7,655
	100,0.	100,0.	97,9.	100,0.

Regnard in Amiens fand in einem kleinen Nasensteine viel kohlensauren Kalk, wenig phosphorsauren Kalk und Humus.

Im Vergleiche mit diesen Analysen stimmt die von mir untersuchte Concretion am meisten mit der von Brandes untersuchten überein, die von Geiger und Herberger untersuchten enthalten vorwaltend thierische Materie, die von Brandes und mir untersuchten, die auch wesentlich eine gleiche Entstehungsursache haben, dagegen Erdsalze.

Analyse eines Harns;

vom

Apotheker Morin,

in Genf.

Der Harn, welcher den Gegenstand der nachfolgenden Untersuchung ausmacht, rührte von einem Kranken her, der

an einem durch anhaltenden Gebrauch von Schwammkohle veranlassten Magenübel litt. Er war alkalisch, gerann durch Verdunsten zu einer gallertartigen Masse. Diese löste sich in Wasser wieder auf, wurde durch Alkohol gefällt und gab durch Säuren in Wasser unlösliche Niederschläge; sie hatte alle Charaktere der Pectinsäure. Der Harn enthielt also pectinsaures Natron; ausserdem eine ansehnliche Menge kohlens. Natron, Harnstoff, oder dessen Elemente und mehre andere der gewöhnlichen Bestandtheile dieser Excretion.

Die Gegenwart des pectinsauren Natrons erklärte sich durch die Natur der Nahrungsmittel des Patienten. Er ass gewöhnlich Möhrrüben und trank Sodawasser.

Zehn Tage später stellte ich eine neue Analyse des Harns an, der Kranke hatte statt Sodawasser das natürliche Wasser von Seltz getrunken, war aber mit dem Gebrauch der Möhrrüben als Speise fortgefahren. Der Harn war nun nicht mehr alkalisch, gerann aber beim Verdunsten zu einer gallertartigen Masse, die sich aber nicht mehr wie pectinsaures Natron verhielt.

Eingetrocknet bildete sie eine durchscheinende Schicht, löste sich in kaltem Wasser leicht wieder auf, wurde aber durch Säuren nicht daraus gefällt, wohl aber durch Alkohol. In Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von Gelatin vermischt, verhinderte sie die Wirkung des Gerbestoffs; sie löste auch die frisch gefällte Verbindung des Gelatins mit Gerbestoff auf. Aus ihrer Auflösung in Alkalien wurde sie durch Mineralsäuren ebenfalls nicht gefällt. Ihre wässrige Lösung wurde durch Jod nicht blau, durch Aetzsublimat, schwefels. Zinkoxyd und Brechweinstein nicht gefällt; mit schwefels. Eisenoxyd gab sie einen im Ueberschuss des Reagens löslichen Niederschlag, mit Chlorcalcium gab sie einen reichlichen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure ohne Aufbrausen sich auflöste und durch Ammoniak aufs Neue wieder hervorge-

bracht wurde; mit Bleizucker gab sie ebenfalls einen sehr starken Niederschlag, der in Salpetersäure ohne Aufbrausen löslich, in Ammoniak unlöslich war; mit schwefelsaurem Kupferoxyd gab sie einen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure unlöslich war, eben so verhielt sich salpeters. Silberoxyd; mit schwefels. Eisenoxydul entstand ein Niederschlag, der weiss und in Salpetersäure fast gänzlich sich auflöste.

In Ammoniak war die gallertartige Materie fast unlöslich; durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure färbte sie sich rosenroth und es schieden sich in Ammoniak unlösliche Flocken ab.

Obgleich diese gallertartige Materie mit dem Pectin mehre Eigenschaften gemein hat, so weicht sie doch in vielen andern davon ab, namentlich durch ihre Wirkung auf die Verbindung des Gerbestoffs mit Gelatin. Das Pectin der Johannistrauben besitzt nicht diese Eigenschaft.

Die Gegenwart des pectinsauren Natrons in dem ersten Harn scheint von der Wirkung des Natrons auf die Möhrrüben herzurühren, aber es ist auffallend, dass dieses Salz ohne merkliche Veränderung in den Harn überging, da die Pectinsäure doch einen beträchtlichen Theil der meisten Nahrungsmittel ausmacht, und ihre Assimilation oder Zersetzung durch die Verdauungskraft in den meisten Fällen so vollständig zu seyn scheint, dass man sie unter den Excretionen nicht bemerkt.

Die zweite gelatinöse Materie scheint ihren Ursprung derselben Nahrung zu verdanken, und nur durch die Verdauung etwas modificirt zu seyn. (*Journ. de Pharmacie. XXIV.* 261.)

Chemische Untersuchung einer schwarzen Materie aus den Lungen eines Gelbgiessers;

von

Le-Canu.

Ein gewisser Rigaud, 39 Jahr alt, von Profession ein Gelbgiesser, starb im Hospital Necker, in Paris, an einem acuten Brustleiden. Der Auswurf während der Krankheit war schwärzlich, was der Kranke von seiner Profession ableitete, wo Kohle zu den Formen gebraucht wird.

Beim Oeffnen des Leichnams fand Herr Rilliet, dass ein Theil des Parenchyms der Lungen in ein sehr hartes Gewebe verwandelt war, und theilte mir einen Theil davon zur Untersuchung mit.

Die Masse wurde in kleine Stückchen zerschnitten und in Leinwand unter Zufliessen eines Wasserstrahls ausgedrückt, wodurch ein grosser Theil der färbenden Materie sich aussonderte, das Gewebe aber nicht völlig sich entfärbte, weil die Materie zu innig darin adhärirte.

Die färbende Materie wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser behandelt, welches etwas Eiweiss daraus aufnahm, nebst Spuren extractiver Materien und löslicher Salze, und darauf mit Alkohol und Aether, die nur etwas Fett daraus abgesondert hatten. Die rückständige schwarze Materie war in Alkali und Säuren unlöslich und verhielt sich wie ein Gemenge von feinzertheilter Thier- und Pflanzenkohle, mit einem Rückhalt von coagulirtem Blut.

Diese Beobachtungen, mit denen in England gemachten von den Doctoren Gregory, Marshall, Gibson, Graham, Thomson, Stratton u. a., und den in Frankreich von Dr. Behier, beweisen, dass die Kohlenarbeiter, Giesser u. s. w. den Gefahren von Lungenkrankheiten leicht ausge-

setzt sind. (Auszug aus dem *Journ. de Chim. med.* 2. *Ser. IV.* 353.)

Ueber das Hydrat der Magnesia;

von

G. O. Rees.

Mehre Chemiker haben angenommen, dass die Magnesia in mehren Verhältnissen mit Wasser sich verbinden könne, doch scheinen keine Analysen dieses künstlichen Hydrats gemacht worden zu seyn. Das natürliche Hydrat aus Amerika, welches Dr. Bruce untersuchte, enthielt 30 ⅞ Wasser, das von Unst vom Dr. Fyfe analysirte 30,25 ⅞ *).

Hiermit kommen auch meine Versuche überein, die ich über die Zusammensetzung des künstlichen Hydrats anstellte. Zwei Analysen ergaben:

Magnesia . . .	70,0	69,75
Wasser	30,0	30,37
	100.	100.

Ich stellte das Hydrat dar durch Digeriren frisch calcinirter Magnesia mit kaltem Wasser und Trocknen in einem Wasserbade. Die Magnesia nimmt nicht mehr Wasser auf, wenn man sie auch 24 Tage lang in einem verschlossenen Gefässe mit dem Wasser stehen lässt. Die Verbindung entsteht eben so schnell, wenn man die Magnesia nur befeuchtet und unmittelbar über dem Wasserbade trocknet. Wenn man kochendes Wasser statt des kalten nimmt, wird ebenfalls kein anderes Resultat erhalten.

*) Damit auch ist die Analyse von Stromeyer übereinstimmend, welcher in dem Magnesiahydrat von Unst ebenfalls 30,39 ⅞ Wasser fand. (S. d. *Arch.* 1. *R. XII.* 194.)
D. Red.

Die Verhältnisse der Analyse ergeben, dass in dem Hydrate 1 At. Magnesia mit 1 At. Wasser verbunden ist.

Magnesia	1 At.	.	20,70
Wasser	1 —	.	9,02
			29,72.

Der Niederschlag, welchen man durch Zusatz von Ammoniak zu einer Auflösung von neutraler schwefels. Magnesia erhält, hat dieselbe Zusammensetzung; ich fand darin:

Magnesia	. . . .	66,7
Wasser	. . . .	33,3
		100.

Aus allem diesem scheint gewiss, dass die Magnesia nur in einem Verhältniss mit Wasser sich verbindet. (*The Lond. and Edinb. phil. Magaz. etc.* 3. *Ser.* *X.* 454.)

Ueber die Bestimmung des Jodgehalts in der Vareksoda;

von

Lassaigne.

Die Ausscheidung des Jods aus der Vareksoda hat seit der Verwendung desselben in der Medicin und den Künsten eine solche Ausdehnung erhalten, dass nach mehren Verfahrungsarten die ganze Quantität Jod, welche die Vareksoda enthält, daraus abgeschieden werden kann. Dem ohnerachtet ist es nicht unwichtig, ein Verfahren zu kennen, wodurch man leicht die Menge Jod, welche in den Vareksorten enthalten ist, bestimmen kann. Es können dazu mehre Mittel angewendet werden, sie sind bekannt, namentlich bedient man sich des salpetersauren Silberoxydes.

Das neue Mittel, welches ich vorschlage, ist auf die grosse Unlöslichkeit des Jodpalladiums gegründet, die der

Art ist, dass ein $\frac{1}{400000}$ Jodkalium, in Wasser gelöst, durch das salpetersaure Palladium oder Chlorpalladium nicht nur eine sehr dunkelbraune Farbe erhält, sondern dass auch das Jodür nach 12 - 16 Stunden in braunen Flokken sich abscheidet, die man auf einem Filter sammlen und wiegen kann. Aus dem Gewicht des Jodürs lässt sich das des Jods wie des Jodnatriums berechnen, da nach meinen Versuchen das Jodpalladium aus 1 At. Palladium und 2 At. Jod besteht ($Pd J_2$).

Zur Ausführung der Probe laugt man ein bestimmtes Gewicht der Vareksoda mit Wasser aus, sättigt die Auflösung mit Salpetersäure und fügt nun nach und nach eine Auflösung des Palladiumsalzes hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich durch die Bildung von Jodpalladium sogleich braun, und wenn sie eine etwas bedeutende Menge Jod enthielt, so schlagen sich bald schwarzbraune Flocken im Hydratzustande nieder; ist die Menge des Jods sehr unbedeutend, so zeigt sich nur eine mehr oder weniger dunkele Färbung, und erst nach 8 - 12 Stunden sammelt sich ein Bodensatz.

Das Chlorpalladium oder salpetersaure Palladium ist auch als Reagens zu empfehlen, um Mineralwasser auf einen Gehalt an Jod zu prüfen, denn es werden dadurch Spuren von Jod noch angezeigt, die man durch Stärkmehl, Platinchlorid und salpetersaures Silber nicht entdecken kann. (*Journ. de Chim. med. 2. Ser. IV.* 349.)

Zweite Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Untersuchung eines frischen Opiums und über die Opiumsorten des Handels;

von

Berthemot.

Man unterscheidet im Handel vorzüglich drei Opiumsorten, das egyptische oder von Alexandrien, das von Constantinopel und das von Smyrna.

Da diese Opiumsorten nicht dieselbe Intensität der Wirkung haben, so ist es wichtig, jeder ihre gebührende Stelle anzuweisen, ihre chemischen Unterschiede zu kennen und die Mittel, sie von einander zu unterscheiden. Die physikalischen Charaktere kommen hierbei weniger in Betracht als die chemischen, da erstere weniger ausgezeichnet sind, und man findet auch z. B. als Charakter eines guten Opiums angeführt, einen glänzenden Bruch und eine sehr braune Farbe: man findet aber oft Opium, welches diesen Charakter besitzt und doch nicht viel werth ist.

Egyptisches Opium.

Dieses ist seit einigen Jahren häufig im Handel verbreitet, und beliebt, weil es in kleinen trocknen Broden vorkömmt; es ist in zerbrochene Blätter eingehüllt, hat eine sehr dunkelbraune Farbe, einen glänzenden Bruch und abgesehen davon, dass es weniger virös riecht als die andern beiden Sorten, zeigt es die Charaktere, die man sonst einem guten Opium zuzuschreiben pflegt. Die chemische Untersuchung aber zeigt, dass dieses Opium weniger Morphin enthält, als die andern beiden Sorten, dass dieses weniger leicht zu reinigen ist und das Extract mit viel harziger Materie verunreinigt ist.

Lässt man dieses Opium mit Wasser maceriren, so setzt sich die harzartige Materie ziemlich leicht und von körnigem Ansehn ab; die überstehende Flüssigkeit ist stark gefärbt, riecht nach Essigsäure, und wenn man sie bis zur Syrupsdicke abraucht und dann wieder in Wasser auflöst, so erhält man aufs Neue einen reichlichen Absatz harziger Materie, mit Narkotin und etwas Morphin gemengt. In die Auflösung geht aber noch immer ein Theil dieser Materie wieder ein und Ammoniak schlägt deshalb das Morphin sehr gefärbt nieder und so, dass es sich durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol und selbst mittelst Thierkohle nur schwierig reinigen lässt. Auch beträgt die Menge des Morphins weniger als aus andern Opiumsorten und ist überdem mit Narkotin vermengt, wegen des Gehaltes des wässrigten Extractes an Essigsäure.

Opium von Constantinopel.

Dieses, besser als das vorige, kömmt in zwei Formen vor, meistens in abgeplatteten Stücken, mit breiten Blättern eingehüllt, meistens weich, selten trocken und brüchig; durch Kneten in der Hand erweicht es sich und lässt sich in dünne durchscheinende Blättchen ziehen. Die frisch malaxirte Masse ist heller, wird aber an der Luft bald wieder braun. Sein Geruch, selbst wenn es trocken und brüchig ist, ist stärker als der des Opiums von Alexandrien, so dass man es schon daran erkennen kann. Auch ist seine wässrige Auflösung weniger sauer und reicher an Morphin, welches vielmehr an Schwefelsäure als an Meconsäure darin gebunden zu seyn scheint.

Opium von Smyrna.

Dieses Opium übertrifft die beiden andern Sorten. In

Frankreich kömmt es selten vor, und wie das von Constantinopel in zwei Formen.

1) In platten, ziemlich grossen, sehr trocknen mit breiten Blättern umhüllten Stücken; sein Bruch ist glatt, die Farbe im Innern dunkelbraun ins rothe. Man findet darin keine Rumexsamen. Sein Geschmack ist anhaltend bitter, scharf, sein Geruch sehr virös.

2) In ziemlich grossen rundlichen, mehr oder weniger zusammengedrückten und unregelmässigen Stücken. Es ist von Rumexsamen umhüllt, als wenn es darin gerollt wäre. Es ist weich, lässt sich leicht zerreissen, hat eine fahle Farbe, die aber an der Luft bald dunkel wird. Im Innern enthält es häufig Rumexsamen.

Man bemerkt in diesem Opium oft einen stechenden Geruch, welcher eine Art Gährung anzeigt. Im Innern zeigt sich mitunter ein gelblicher Schimmel; an wirksamen Bestandtheilen ist es das reichste von den drei Sorten. Das Morphin erhält man daraus mit Leichtigkeit weiss und schön krystallisirt. Das Extract hat einen weit viröseren Geruch und eine dunklere Farbe als das aus den andern Sorten; die dunklere Farbe scheint von der Gegenwart saurer Meconate herzurühren, die darin reichlich vorhanden sind, und die während des Verdunstens des Extractes und noch unter dem Siedepuncte, wie die Meconsäure selbst, sich zum Theil verändern und eine dunkelbraune Farbe annehmen. Das Morphin ist darin mehr an Meconsäure als an Schwefelsäure gebunden, und ich glaube, dass je mehr eine Opiumlösung Meconsäure enthält, um so mehr Morphin darin sich findet.

Es ergiebt sich hieraus, dass das egyptische Opium, welches zwar in seinen kleinen sehr trocknen Broden ein vortheilhaftes Ansehn hat, die schlechteste Sorte ist und von den Apothekern verworfen werden muss; dass das Opium von Constantinopel besser, das Smyrnaer aber die beste Sorte ist.

Uebrigens bieten diese drei Sorten im Handel noch verschiedene Abarten dar, und da die Quantität des Morphins darin verschieden ist, so kann man sich nicht allein auf die physischen Charaktere verlassen, sondern muss das Opium auf seinen Gehalt an Morphin chemisch untersuchen *). Wie nothwendig dieses oft ist, wird folgendes zeigen.

Untersuchung eines im März 1838 in Handel geschickten Opiums.

Dieses Opium soll von London über Havre importirt seyn. Es hatte das Ansehn eines guten Opiums, so dass ich selbst würde dadurch betrogen worden seyn, wenn ich nicht den Betrug entdeckt hätte. Im Ansehn näherte es sich am meisten dem constantinopolitanischen, es war aber körniger, erweichte sich zwischen den Fingern und liess sich wie Wachs kneten, ohne anzuheften, es war elastisch, sein Geruch schwach, mehr eckelerregend als virös, und dem der harzigen Materie ähnlich, die sich bei Darstellung des wässrigten Extractes abscheidet.

Ich unterwarf daher dieses Opium einer näheren Untersuchung, und wenn auch Robiquet und Pelletier mehre Abhandlungen über die Analyse des Opiums geliefert

*) Vergl. die gründlichen und umfassenden Arbeiten über die Opiumsorten des Handels von Merck (*diese Zeitschr. 2. R. X.* 204) und Th. Martius (*Ebendas. XII.* 243.). Merck führt als verschiedene Sorten das Opium von Constantinopel, Smyrna, aus Aegypten, Indien und Persien an. Martius nimmt nur 3 Sorten an, das Smyrnaer (constantinopolitanische), egyptische und indische. Das von Berthemot als verschiedene Sorte aufgeführte constantinopolitanische ist daher mit dem smyrnaer eigentlich zusammenzuziehen. Br.

haben, so hielt ich es doch für nützlich, eine Methode zu bezeichnen, die den commerciellen Werth des Opiums leicht erkennen lässt, und die Reactionen anzuführen, die ein gutes Opium besitzen muss.

Mit Wasser angerührt, muss das Opium sich vollständig zertheilen, sein extractives Princip sich auflösen und sein harziges sich abscheiden. Die anfangs trübe Flüssigkeit muss sich in der Ruhe bald klären und nach der Quantität der extractiven Materie und der Menge des angewandten Wassers mehr oder weniger dunkelbraun seyn. Die filtrirte Solution muss folgende Reactionen darbieten:

1) Mit *schwefels. Eisenoxyd* eine rothe Farbe, Charakter der Meconsäure.

2) Mit *Chlorcalcium* beim Kochen einen reichlichen schmutzig weissen Niederschlag von meconsaurem und schwefels. Kalk, die abfiltrirte Flüssigkeit muss beim Verdunsten zu einer krystallinischen Masse gestehen von salzs. Morphin.

3) Mit *Ammoniak* muss in der heissen Flüssigkeit ein reichlicher körniger Niederschlag entstehen, gefärbtes Morphin, gemengt mit Harz, Narkotin und etwas meconsaurem Kalk. Dieses unreine Morphin muss sich in kochendem Alkohol fast gänzlich auflösen, mit concentrirter Salpetersäure sich stark roth färben und von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit fast gänzlich aufgenommen werden.

Gegentheils, es verhält sich das Opium anders.

Das Opium vertheilt sich schnell im Wasser, ein Theil der unlöslichen Materie scheidet sich als ein schmutzig gelbes Magma ab, während der andere feinzertheilt in der Flüssigkeit bleibt und ihr ein *emulsionsähnliches* Ansehn giebt: so dass man sie durch *kein* Mittel klären kann.

Das Ganze rauchte ich zu Extract ab, und behandelte es mit Ammoniak in der Wärme, um das Morphin frei zu machen und kochte dann mit Alkohol aus. Aber statt dass

sich beim Erkalten eine Krystallisation von Morphin oder Narkotin gezeigt hätte, schieden sich gelblichgrüne Flocken ab, eine dem Opium ganz fremde Substanz, sie verhielt sich wie eine *fette Materie.*

Die alkoholische Ausziehung wurde nun verdunstet, sie hinterliess einen geringen Rückstand, in welchem sich noch von der fetten wachsartigen Materie befand. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Essigsäure behandelt, die sich dunkelbraun färbte und durch Verdünnen mit Wasser eine braune Materie absetzte; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab durch Ammoniak einen Niederschlag, in dem kein Morphin oder Narkotin sich entdecken liess, ohne Zweifel in Folge der Menge fremder Materien, die damit verbunden waren.

Ich behandelte jetzt einen andern Theil dieses Opiums in der Wärme mit etwas Wasser, so dass ein weiches Extract entstand, und liess es mehrmals mit Alkohol auskochen. Aus den filtrirten Flüssigkeiten schied sich nach Erkalten von der fetten wachsartigen Materie ab, die abgesondert und darnach der Alkohol abdestillirt wurde. Das erhaltene Extract wurde in Wasser verbreitet, die filtrirte Auflösung concentrirt und warm mit Ammoniak gefällt und jetzt gelang es, von der Gegenwart des Morphins und etwas Narcotin sich zu überzeugen.

Obwohl ich nun nach dieser zweiten Verfahrungsweise Morphin und Spuren von Narkotin fand, so zeigt doch das Ganze der äussern Charaktere wie der chemischen Reactionen, dass dieses Opium ein Fabrikat war, von an Morphin und Narkotin erschöpftem Opiummark, mit irgend einer extractiven Materie und etwas wahrem Opium vermischt, um die Masse mit einigem Geruch und einigen Spuren der Opiumbestandtheile zu versehen, die fette Materie diente dabei als Bindemittel. Unter den Massen von Opium aller Sorten, die ich seit vierzehn Jahren behandelt habe, ist mir auch bei

der schlechtesten nie ein Opium vorgekommen, welches direct mit kochendem Alkohol behandelt, mir eine fette Materie zu erkennen gegeben hätte, noch so geringe Mengen an Morphin und Narkotin. Es könnte auffallen, dass man selbst das Narkotin dem Opium entzogen habe, aber der Betrug weiss auch dieses zu benutzen.

Nicht bloss das Opium sucht man nachzuahmen oder zu verfälschen, sondern auch das Morphin.

Ich habe Exemplare von Morphin aus dem Handel, das zu auffallend niedrigem Preise verkauft würde, untersucht, und darin viel Narkotin gefunden. In einigen aus Teutschland fand ich 17 $\frac{0}{0}$, in anderen von Marseille, wo man viel Morphin für Italien bereitet, gegen 50 $\frac{0}{0}$ Narkotin. Es war selbst mit blossem Auge darin zu unterscheiden und liess sich mit einem Federmesser zum Theil aussondern.

Man wende nicht ein, dass das Narkotin von dem angewandten Opium komme. Der Fabrikant, wenn er kein Ignorant und kein Betrüger ist, kann in dem Narkotin keine so grosse Menge Morphin lassen, und überdiess giebt es kein Opium, welches Morphin und Narkotin zu gleichen Theilen enthielte.

Ueber die Trennung des Morphins vom Narkotin.

Sehr oft lässt sich schon mit blossen Augen oder mit der Lupe erkennen, ob dem Morphin Narkotin beigemengt ist; die Krystalle des Narkotins erscheinen als abgeplattete Nadeln und im Lichte mit einem Silberglanz, während das Morphin kleine vierseitige durchscheinende Krystalle bildet. Zur völligen Gewissheit aber muss man eine chemische Prüfung anstellen.

1) Lässt man das Morphin mit Aether kochen und die Flüssigkeit verdunsten, so bleibt Narkotin zurück.

2) Wenn man in der Kälte ein Gemenge von Morphin

und Narkotin mit schwacher Essigsäure behandelt, und so lange, bis eine Portion nicht mehr gesättigt wird, so löst sich das Morphin auf und das Narkotin bleibt zurück.

3) Eine Auflösung von kaustischem Kali nimmt aus dem Gemenge das Morphin auf und lässt das Narkotin ungelöst.

Es ist zu rathen, bei diesem letzten Verfahren eine Auflösung von 20° am Salz-Areometer zu gebrauchen. Aus einer concentrirteren Auflösung setzt sich das Narkotin schwer ab; eine verdünntere wirkt weniger kräftig und verlangsamt die Operation.

Zur Untersuchung von verfälschtem Morphin schüttle ich dasselbe mit der Kalilösung, giesse diese davon ab und wiederhole dieses noch einigemal mit frischer Kalilösung. Den Rückstand wasche ich mit Wasser, dem wenig Essigsäure zugesetzt ist, aus, und nachdem ich mich überzeugt habe, dass er mit concentrirter Salpetersäure nicht roth und durch Zusammenreiben mit Eisensalzen nicht blau wird, kann ich das völlig krystallisirt gebliebene Narkotin wiegen.

Was die Opiumextracte endlich betrifft, die im Handel vorkommen, so sind sie meist von schlechter Qualität. Einige sind durch Digestion mit kochendem Wasser bereitet und halten beträchtliche Mengen harziger Materie zurück, andere und die meisten sind mit alexandrinischem Opium bereitet, welches mehre und sehr gewissenhafte Apotheker, durch das Ansehn verleitet, als das beste Opium betrachten.

Alle die Thatsachen, die ich hier aufgeführt habe, müssen die Apotheker bewegen, gegen den Betrug und die Habsucht auf ihrer Huth zu seyn, die sich in den Opiumhandel eingeschlichen haben, die ein Medicament treffen, was zu den wichtigsten der *Materia medica* gehört. (Auszug aus dem *Journal de Pharmacie. XXIV.* 44.)

Dritte Abtheilung.

Mineralogie.

Ueber die neueren Ansichten in der Geologie und die in neuster Zeit aufgestellten Gebirgssysteme;

vom

Salineninspektor **Wilhelm Brandes** *).

Ungeachtet die Erdrinde nur zu unbedeutenden Tiefen bekannt ist, so zeigt doch eine nur oberflächliche Beobachtung der Gebirgsmassen in Steinbrüchen, an nakten Felsenwänden, wie in Schluchten, Thälern u. s. w. eine nicht unbedeutende Verschiedenheit derselben. Wir finden Sandsteine, Kalksteine, Mergel, Granite, Gneis, Porphyre, Basalt und andere Gesteine.

Mit diesen verschiedenen Gebirgsarten macht uns die Geognosie bekannt. Sie untersucht ihre Beschaffenheit, ihre Zusammensetzung, ihre gegenseitige Auflagerung und ermittelt aus letzterer das relative Alter derselben.

Die Sandsteine, Kalksteine, Mergel, Schiefer und ähnliche Gebirgsarten sind im Allgemeinen sehr einfach, und zeigen nur ausnahmsweise ein krystallinisches Gefüge; sie erscheinen oft als mechanische Anhäufungen, als Gerölle älterer Gebirgsarten durch Bindemittel vereinigt, enthalten Reste organischer Wesen und sind geschichtet, d. h. durch parallele, mehr oder weniger von einander entfernt liegende, sich oft wiederholende und weit aushaltende Flächen getrennt.

Alle diese Beschaffenheiten sprechen dafür, dass die obigen Gebirgsmassen aus einer Flüssigkeit, aus dem Gewässer sich ablagerten, in welchem die Materialien der Gesteine zertheilt oder aufgelöst enthalten waren, und die zahllosen Geschöpfe lebten, deren Ueberreste in den Versteinerungen

---

*) Dieser Aufsatz ist mit Benutzung der neuern Werke von v. Leonhard, de la Beche, Walchner, der Ansichten von Leopold v. Buch, Elie de Beaumont u. a. bearbeitet.

sich wiederfinden. Auf keine andere Weise lässt sich das Vorkommen der Versteinerungen, deren zartesten Theile, namentlich bei den fossilen Pflanzenresten oft so gut erhalten sind, und auch eine wahrscheinliche Entstehung der Schichtung erklären. Letztere kann nur als das Resultat allmäliger Niederschläge von oben nach unten angesehen werden. Sie ist für die Geognosie von bedeutender Wichtigkeit. Durch sie allein ist es möglich geworden, eine bestimmte Reihenfolge der Ueberlagerung, des relativen Alters festzusetzen. Da nämlich der Niederschlag aus dem Gewässer nur von oben nach unten erfolgen konnte, so muss nothwendig eine untere Schicht (das Liegende) relativ älter seyn, als die aufliegende (das Hangende).

Sämmtliche Beobachtungen, in der alten wie in der neuen Welt, haben eine bestimmte Reihenfolge der geschichteten versteinerungsführenden Gebirgsmassen (welche auch nach ihrer Bildung aus dem Gewässer neptunische genannt werden) bestätigt. Es können oft selbst mehrere Glieder fehlen, aber nie wird ein Glied hier über und in einer anderen Gegend unter einem zweiten Gliede vorkommen, vorausgesetzt, dass sie richtig erkannt sind, und nach der Ablagerung keine Störungen der Schichten statt gefunden haben.

Zu den geschichteten versteinerungsführenden (neptunischen) Gebirgsarten gehören:

1) ein grosser Theil der Wernerschen Uebergangsgebirge, als Grauwacke, Kalkstein der Grauwacke, Grauwackenschiefer,
2) das Flötzgebirge, bestehend von unten nach oben aus
   - der Steinkohlenformation mit dem todten Liegenden,
   - der Kupferschiefer- oder Zechsteinformation,
   - dem bunten Sandstein,
   - dem Muschelkalk,
   - Keuper,
   - der Oolithformation (Juraformation),
   - dem Quadersandstein und der Kreide,
3) die tertiären Gebirge,
4) das Diluvium, weggeführte Geschiebe und Steinblöcke, Gerölle auf Hügeln und Ebenen, durch andere Kräfte gebildet, als die noch jetzt thätigen,
5) das Alluvium, Gruppe der gegenwärtigen Bildungen, Sandablagerungen, Deltabildungen, Koralleninseln, Travertin u. s. w.

Die neptunischen Gebirgsmassen entstanden, wie oben angeführt, durch Ablagerung aus dem Gewässer. Es mussten demnach schon Gebirge vorhanden seyn, durch deren Zerstörung das Material geliefert wurde, welche vor Ablagerung der neptunischen geschichteten Gebirge die Erdoberfläche bildeten und älter seyn mussten, als diese. Werner nannte sie deshalb Urgebirge, und glaubte, dass sie ebenfalls durch Ausscheidung aus einer wässrigen Flüssigkeit, vor dem Existiren lebender Wesen, gebildet seyen. Vorzüglich gehört hierher der Granit, Syenit u. s. w.

Spätere Beobachtungen ergaben aber, dass versteinerungsführende Kalksteinschichten in Norwegen von Granit überlagert sind, und deshalb letzterer jünger seyn muss (d. h. in Bezug auf die Zeit der Ablagerung) als die Kalkschichten.

Aehnliche Vorkommen wurden darauf bald in anderen Gegenden, so bei Meissen und Dohna aufgefunden. Es sind selbst Fälle bekannt, namentlich in Norwegen, wo Granitmassen die neptunischen Gebilde gangartig durchsetzen, ihre Schichten selbst senkrecht abschneiden, in die Tiefe niedersetzen und mit dem granitischen Grundgebirge zusammenhängen. Aeste und Zweige von der granitischen Gebirgsmasse dringen nach allen Richtungen in die neptunischen ein, so dass es bei grösserer Ausdehnung dieser granitischen Seitenmassen den Anschein haben kann, als ob diese bald von den neptunischen bedeckt würden, bald umgekehrt ihnen zur Unterlage dienen.

Die neptunischen Schichten sind gewöhnlich an den Rändern der granitischen aufgerichtet, selbst senkrecht, und haben in ihrer inneren Beschaffenheit wesentliche Veränderungen erlitten. Kalksteine sind in krystallinischen weissen Marmor, der Thonschiefer in Kieselschiefer und Bandjaspis umgebildet. Diese Veränderungen treten an der Gränze mit dem Granit am stärksten hervor, und verschwinden mit der Entfernung allmälig.

Alle diese Beschaffenheiten, die Lagerungsverhältnisse, die Verzweigungen in dem Nebengesteine, die krystallinische Structur, führen zu der Ansicht, dass die granitischen Gebirgsarten in einem feurigflüssigen Zustande in bedeutenden Spalten aus dem Innern der Erde auf die Oberfläche gekommen sind, und dabei auf die Zusammensetzung der durchbrochenen Gesteinmassen mächtig eingewirkt haben. Eine ähnliche Entstehung muss für die Porphyre, Mandelsteine, Grünsteine, Trachyte und Basalte angenommen werden, von denen die letzteren in noch thätigen Vulkanen vor-

kommen, und von den übrigen mehrere Bestandtheile, als Hornblende, Glimmer und Feldspath unter den jetzigen vulkanischen Produkten gefunden werden.

Diese Gebirgsmassen werden nach ihrer Entstehung auf feurigem Wege *vulkanische* oder auch *massige* Gebirgsarten genannt, weil ihnen die Schichtung fehlt. Sie sind dagegen nach den verschiedensten Richtungen gespalten oder in Säulen, Platten, Kugeln u. s. w. abgesondert.

Ihrer Zusammensetzung nach sind die vulkanischen Gebirgsarten bei weitem verschiedenartiger als die neptunischen. Es sind gleichartige Massen, wie Obsidian; scheinbar gleichartige, deren Gemengtheile sich nicht erkennen lassen, wie Basalt; Grundmassen dieser Art mit inneliegenden Krystallen, wie die verschiedenen Porphyre, endlich ganz krystallinische körnige Gemenge, wie Granit, Syenit u. s. w.

Auch ihre Lagerungsverhältnisse sind viel verwickelter als bei den neptunischen Gebirgsmassen. Wahrhafte Ueberlagerung, wie bei den geschichteten, neptunischen, d. h. wo eine Felsart stets über einer anderen, auf dieser ruhend, nie unter derselben oder mit ihr wechsellagernd gefunden wird, kommt bei den massigen Gebilden nicht vor. Durch das Emporsteigen der letzteren Massen aus der Tiefe entstehen Anlagerungen, allein diese sind von wirklicher Ueberlagerung wesentlich verschieden. Es lässt sich deshalb auch keine bestimmte Altersfolge für die massigen Felsarten aufstellen. Manche vulkanische Gebirgsarten sahen wir in den verschiedensten Gegenden fast alle neptunischen Schichten durchschneiden, von den ältesten Schichten der Grauwacke an bis zu den Bänken der Kreide und des Süsswasser-Kalks.

So bahnten sich die Basalte aus der Tiefe aufsteigend, hier einen Weg durch Thon- und Grauwacken-Schiefer, dort durch bunten Sandstein; in anderen Gegenden durch Lias und selbst durch Süsswasser-Kalk und Diluvial-Ablagerungen (in Auvergne). So finden wir Granit-Gänge, welche im Thonschiefer aufsetzen, und andere, die bis zu den Oolith-Gebilden hinaufreichen, während andere selbst bis zur Kreide und zum Grünsande gelangten, wie namentlich bei Zscheila unfern Meissen. — Da nun beim Emporsteigen der vulkanischen Gebirgsmassen die durchbrochenen neptunischen Schichten schon vorhanden seyn mussten, so geben uns diese letzteren in so fern ein Anhalten für die Altersbestimmung der massigen, als diese jünger seyn müssen (d. h. später an ihre jetzige Stelle gekommen), als die durchbrochenen neptunischen. Ob sie aber bald, oder erst lange Zeit nach der Bildung der neptunischen Schich-

ten aufgestiegen, das kann nur in den Fällen ermittelt werden, wenn die massigen Gebilde durch andere undurchbrochene neptunische bedeckt sind. Die unter diesen Verhältnissen mögliche Altersbestimmung der emporgekommenen vulkanischen Massen ist aber nur für den jedesmaligen Fall und nicht für die Gebirgsmasse allgemein anzunehmen, da ja gleiche vulkanische Massen in den verschiedensten neptunischen Formationen auftreten.

Was die gegenseitigen Altersverhältnisse der vulkanischen Massen betrifft, so lässt sich auch hierüber nur wenig ermitteln, so viel scheint aber nach den bisherigen Erfahrungen ausser Zweifel zu seyn, dass alle Basalte neueren Ursprunges sind, wie sämmtliche Granite, denn an sehr vielen Stellen wurden Granite von Basalten durchbrochen, allein nirgends sah man Granite auf ähnliche Weise zwischen basaltischen Gebilden eingeschlossen; man kennt keinen Granit-Gang in einer Basalt-Ablagerung. Das gegenseitige Alters-Verhältniss dieser beiden vulkanischen Felsarten scheint demnach bestimmt. Zwischen Basalt und dem, durch seinen Zusammenhang mit den neueren Vulkanen so wichtigen Trachyt, ist aber eine solche Feststellung nicht möglich, weil man Bruchstücke von Basalt als Einschlüsse in trachytischen Gesteinen und umgekehrt Trachytstücke in entschiedenem Basalt eingehüllt findet, woraus das einemal ein höheres Alter für den Basalt, das anderemal für den Trachyt folgen würde.

Ausser diesen beiden, sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung, durch Feuer und Wasser, als auch ihrer Beschaffenheiten sehr verschiedenen Klassen von Gebirgsarten, giebt es noch eine dritte, die geschichteten versteinerungsleeren Felsarten. Es gehören vorzüglich hierher die Wernerschen geschichteten Urgebirge, der Gneis, Glimmerschiefer, der Talk-, Hornblende-, Grünsteinschiefer, der Kieselschiefer u. s. w. Bei diesen Felsarten zeigen sich nicht nur häufig Uebergänge untereinander, sondern auch einerseits in die massigen, andererseits in die neptunischen Gebirgsarten. So geht der Thonschiefer, dessen Masse der Substanz des Glimmers sehr nahe verwandt ist, und vielleicht als ein dichter oder unvollkommen krystallinischer Zustand desselben angesehen werden kann, durch allmälige Uebergänge in den Glimmerschiefer über. Der Glimmerschiefer besteht aus Quarz und Glimmer; die Glimmerschuppen sind zusammenhängend und bilden dünne Lagen. Durch Zurücktreten des Glimmers entsteht der Quarzfels; durch Beimengung von Feldspath zum Glimmerschiefer der Gneis und wenn in diesem der

Glimmer nicht in zusammenhängenden Lagen, sondern in einzelnen Blättchen vertheilt ist, so haben wir einen Granit, eine massige vulkanische Gebirgsart. Diese letzteren Uebergänge sind oft der Art, dass die richtige Bestimmung, ob Gneis oder Granit, sehr schwer ist.

Eine regelmässige Aufeinanderfolge, eine bestimmte Altersreihe lässt sich bei den versteinerungslosen geschichteten Gebirgsarten eben so wenig angeben, wie bei den massigen. Sie wechseln nicht allein zum grössten Theil mit einander, sondern finden sich selbst über oder zwischen versteinerungsführenden neptunischen Schichten. Für die Fälle kann nur, ähnlich wie bei den vulkanischen Gebirgsarten, ein späteres Eindringen an ihre gegenwärtige Stelle angenommen werden. Zweifelhafter sind aber diejenigen Erscheinungen, wo neptunische Schichten allmälig in krystallinisch-geschichtete Gesteine übergehen, welche letztere sich durch nichts in ihrer Zusammensetzung und in ihren sonstigen Verhältnissen von der grossen Masse derselben unterscheiden. Hier muss eine allmälige Umwandlung der neptunischen Schichten vor sich gegangen seyn, wodurch die Versteinerungen verschwanden und die krystallinische Struktur sich ausbildete.

Da solche Uebergänge gewöhnlich in der Nähe von unten, im feurig flüssigen Zustande heraufgekommenen Massen sich finden, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass diese Umwandlung durch die bedeutende Hitze der emporgestiegenen Masse hervorgebracht ist, und müsste dann diese Aenderung in der Nähe der feurigen Massen am grössten seyn, und mit der Entfernung abnehmen, wie sich dies auch in Wirklichkeit findet.

Die angeführten Felsarten bilden die Oberfläche der Erde, so weit uns dieselbe bekannt ist. Ueber die Bildung der Erde selbst sind verschiedene Hypothesen aufgestellt, von denen folgende von v. Leonhard in seiner Geologie angegeben, und bei Berücksichtigung der im Vorstehenden angeführten Bildungsarten der Felsmassen, die wahrscheinlichste zu seyn scheint.

Denken wir uns alle festen Substanzen der Erde im dampfförmigen Zustande, so mussten sie eine bei weitem grössere Menge Wärme enthalten, als jetzt. Durch Ausstrahlen der Wärme, welches bei allen Körpern, und zwar um so mehr, je höher sie erhitzt sind, statt findet, musste die Temperatur jener Dämpfe nach und nach abnehmen. Die strengflüssigsten, die schwersten haben sich zuerst verdichtet, und bildeten einen Kern im Mittelpuncte des Raumes der dampfförmigen Massen. Nach und nach verdichte-

ten sich auch die übrigen zum feurig flüssigen Zustand, und mussten diese durch die Umdrehung um ihre Axe eine feurig flüssige Kugel bilden, mit Abplattung an den Polen und Erhebung unter dem Aequator. — In der noch beweglichen Masse verbanden sich die Elemente nach ihren chemischen Verwandtschafts-Gesetzen, und bei fernerer Abkühlung entstand als Kugelschicht rund um den Erdkörper die erste Hülle von krystallisirten vulkanischen Gesteinen, Granit, Syenit, Gneis u. s. w.

Diese Erzeugnisse innerer Bildungskraft, denen wir in den grössten Tiefen des Bergbaus, wie auf den beschneieten Gipfeln vieler kolossalen Höhen begegnen, diese sogenannten Urgebirge, machen die Grundlage aller späteren Felsgebilde aus.

Bei der hohen Temperatur der Erdmasse konnte das Wasser als solches auf der Erdoberfläche nicht vorhanden seyn, sondern musste als Dampf in der Atmosphäre sich befinden. Als aber nach und nach die Erdmasse durch Ausstrahlung von Wärme mehr erkaltete, und auch die Temperatur des Dunstkreises geringer wurde, da nahm das Wasser tropfbar flüssige Form an, stürzte in Menge nieder, und wirkte mächtig zerstörend, sowohl in mechanischer als in chemischer Hinsicht auf die noch dünne Erdkruste ein, wobei die hohe Temperatur des Wassers kräftig mitwirkte.

Die obersten Lager der krystallisirten Gebilde wurden zersetzt, sie verwitterten, und die veränderten abgelösten Massen wurden von dem stürmisch bewegten Wasser an tieferen Stellen zusammengeschwemmt. Aus diesem Schlamm entstanden die ersten neptunischen Gebirgsmassen, der älteste Thonschiefer.

Wild und furchtbar muss dieser Kampf des Wassers mit dem Feuer gewesen seyn. Anfangs wurde das Wasser durch die noch hohe Temperatur der Erdoberfläche bald in den Dunstkreis zurückgetrieben, aber doch nicht ohne Zeichen stattgefundener zerstörenden Einwirkung auf die Felsmassen hinterlassen, und nicht ohne die Abkühlung derselben bedeutend befördert zu haben, bis endlich Neptun den Sieg errang, und das Wasser auf der Oberfläche sich sammelte. Hiermit war aber der Kampf noch nicht beendet. Durch die Abkühlung musste sich die erstarrte Erdrinde zusammenziehen; es entstanden Höhlungen und Spalten, durch welche das Wasser zu dem glühenden Innern drang und furchtbare Katastrophen veranlassen musste. Die feste Erdrinde wurde durchbrochen, gehoben und selbst aufgerichtet; feurig-flüssige Massen drängten sich empor und breiteten

sich selbst über die Oberfläche aus. Für die ungeheure Kraft, welche unter andern Porphyre bei ihrem Hervorbrechen auszuüben vermochten, hat ein sehr umsichtsvoller und genauer Beobachter, C. Naumann zu Freiberg, erst neuerdings im Tharandter Walde, unfern Dresden, die auffallendsten Beweise gefunden. Der Porphyr ist hier durch eine sehr breite Spalte im Gneisse emporgedrungen. Ein mächtiger Streifen des letzteren, von fast 5000000 Quadratfuss Oberflächen-Ausdehnung, erscheint zwischen Porphyr eingeschlossen, und ist durch und durch zertrümmert; grössere Gneiss-Stücke sind selbst von feinerem Gneiss-Schutt gebunden.

In der äusseren Form der Erdoberfläche mussten diese Katastrophen bedeutende Aenderungen hervorbringen; es entstanden Berge und Thäler, in welchen letzteren sich die Wasser sammelten, die zerstörten, abgelösten Felsmassen sich anhäuften, und die thonigten, sandigen und kalkigen Gesteine sich bildeten.

Auch für die organische Schöpfung war der Sieg des Wassers über das alles zerstörende Feuer von grösster Wichtigkeit; denn nur unter dem Einfluss des Wassers konnten Pflanzen und Thiere entstehen und leben. Die aufgelöste Erd-Kruste bedeckte sich mit Vegetabilien, und durch die noch hohe Temperatur begünstigt, entwickelten sich Pflanzen, deren fossile Ueberreste in der Kohlenformation, bei ihrer Vergleichung mit ähnlichen Arten der heutigen heissen Zone, in ihren Dimensionen die jetzigen bei weitem übertreffen. Es sind fossile Baumfarren von 50 Fuss Höhe, von denen jetzt einige 25 Fuss hoch werden, und *Lycopodiaceen* von 60 bis 70 Fuss Höhe. Auch das Gedeihen der Thierwelt hatte begonnen, wovon uns die fossilen thierischen Ueberreste in den älteren neptunischen Steinbänken Zeugniss geben; jedoch sind die früheren Arten der organischen Wesen fast sämmtlich verloren gegangen. Wir finden in den jüngsten Flötzgebirgen, selbst in den noch jüngeren tertiären Gebirgen Reste von Thieren, die jetzt nicht mehr existiren.

Auch während der Bildung der Flötz- und tertiären Gebirge haben bedeutende Revolutionen, wahrscheinlich durch unterirdische vulkanische Kräfte veranlasst, statt gefunden. Das Emporkommen der vulkanischen Wasser ist oben erwähnt. Das abwechselnde Vorkommen der Reste von Land- und Meer-Geschöpfen macht es höchst wahrscheinlich, dass der Meeresgrund nach einer langen Reihe von Jahrhunderten, während welcher Zeit eine grosse Masse kalkartiger Substanz abgesetzt wurde, gehoben, und die

See hier ihres Gebietes beraubt wurde. Auf der schlammigen Masse, wo vorher Muscheln und Fische sich wohlbefanden, lebten Thiere und blüheten Pflanzen, bis vielleicht neue Revolutionen durch Senkungen das feste Land wieder mit Wasser bedeckten.

Mit der zunehmenden Abkühlung der Erdrinde musste auch die Stärke dieser Kruste zunehmen, und dadurch auch die Umwälzungen seltener werden: es treten nach und nach höher organisirte Geschöpfe auf, und nachdem die physischen Verhältnisse der Erde soviel Beständigkeit erlangt hatten, dass das Gleichgewicht zwischen erhitzenden und abkühlenden Kräften keine jener gewaltigen Störungen mehr erleiden konnte, von denen die furchtbaren Katastrophen früherer Zeiten abhängig waren, und jene Umwälzungen die Erde zu dem Wohnsitze des Menschen vorbereitet hatten, ging dieser aus der Hand der schöpfenden Allmacht hervor.

Aber auch jetzt haben die beiden Kräfte, Feuer und Wasser, nicht aufgehört, ändernd auf die Erdkruste einzuwirken. Durch die Vulkane kommen Gesteinmassen aus dem Innern der Erde in feurig flüssigem Zustande auf die Oberfläche, sie bilden neue Inseln und ganze Landstriche, wie z. B. im südlichen Amerika (die Küste von Chili), in Schweden werden, wahrscheinlich durch vulkanische Kräfte, die Küsten allmälig gehoben. Andererseits ist auch das Meer nicht ruhig, hier werden die Ufer zerstört, während dort neue Ablagerungen das Meer zurückdrängen, wie namentlich in den Mündungen der grossen Flüsse.

Aus dem bereits Erwähnten ergiebt sich der bedeutende Einfluss, welchen die vulkanischen Gebirgsmassen bei ihrem Emporsteigen auf die Zusammensetzung und auf die Schichtenstellung der neptunischen Gesteinmassen, und dadurch auf die Gestalt der Erdoberfläche selbst ausgeübt haben.

In der Nähe der vulkanischen Gebirge finden sich die neptunischen Massen in aufgerichteter Stellung, und durch fortgesetzte Beobachtungen ist man zu der Ansicht gelangt, dass die neptunischen Gebirgslager mit geneigten Schichten auch da, wo in der Nähe bis jetzt keine vulkanische aufgefunden sind, nach ihrer Ablagerung eine Aenderung der Schichtenstellung erlitten haben, sich mithin nicht mehr in der ursprünglichen Lage befinden.

Nach Ansicht der Neptunisten hat sich die Erde aus einer wässrigen Flüssigkeit theils durch Krystallisation theils durch mechanische Niederschläge gebildet. Aenderungen in